

Geschlossen am 1. Juni 1897.

1897.

N. 6.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

P. A. G. ORR, L. W. GILBERT, J. G. FOGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 61. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE 125. BAND 2. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND DRUCKEREI VON

M. PLANCH

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

Inhalt.

	Seiten
1. G. Meyer. Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in Quecksilber	225
2. H. Siedentopf. Ueber Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle	226
3. G. Quincke. Moderne Kritik der Messungen der Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten und die specifische Cohäsion geschmolzener Metalle	227
4. L. Holborn. Ueber die Magnetisirung von Stahl und Eisen durch kleine Kräfte	231
5. E. Apt. Ueber den Einfluss des primären Erregers auf Form und Intensität der electrischen Schwingungen im Lecher'schen System	233
6. W. Arnold. Ueber Luminescenz	314
7. J. Precht. Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen	330
8. J. Pauer. Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten	335
9. J. Traube. Ausdehnung des Gesetzes von Boyle-van der Waals-Gay Lussac auf homogene Flüssigkeiten	330
10. J. Traube. Zur Kinetik der Flüssigkeiten	331
11. J. Traube. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten	336
12. E. Gumlich. Ueber die Herstellung von Arons'schen Bogenlampen mit Amalgamfüllung	401
13. H. W. Vogel. Ueber die Messung der Helligkeit des Tageslichts	403
14. M. Eschenbagen. Werthe der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1893	411
15. F. Neessen. Aenderung an dem Einströmungsort des Quecksilbers bei Quecksilberkolbenluftpumpen	414

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 61.

1. Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in Quecksilber; von G. Meyer.

Die Bestimmung der Diffusionsconstanten von Metallen in Quecksilber ist nicht ausführbar durch Benutzung von Methoden, nach denen die Diffusionsconstanten von Salzen in Lösungsmitteln bestimmt werden. Es ist dazu erforderlich in einem Cylinder zwei Lösungen von verschiedener Concentration mit einer scharfen Grenzfläche übereinander zu schichten. Dieses Experiment gelingt nicht, wie mir viele Versuche zeigten, mit Quecksilber und einem verdünnten Amalgam wegen der geringen Verschiedenheit der specifischen Gewichte. Da mit dem Auge eine Grenzfläche nicht erkennbar ist, so verfuhr ich so, dass in einem Quecksilber enthaltenden Reagensrohre die freie Oberfläche z. B. mit HgZn überschichtet wurde, auf welches ich eine Lösung von ZnSO_4 goss. Ein daneben stehendes Rohr enthielt das gleiche Amalgam unter der nämlichen ZnSO_4 -Lösung. Nachdem beide Lösungen durch einen Heber verbunden waren, beobachtete man nicht, wie zu erwarten war, wenn Amalgam und Quecksilber sich in einer scharfen Fläche berühren, zwischen den Amalgamen in den beiden Rohren die electromotorische Kraft Null, sondern eine Spannung, welche zeigte, dass die Oberfläche des auf dem Hg schwimmenden Amalgams mehr Quecksilber enthielt, als das in dem zweiten Rohre befindliche Amalgam, also bei dem Ueberschichten Quecksilber in die Höhe getrieben war. Stellt man den Anfangszustand dadurch her, dass man eine feste Platte eines in Hg löslichen Metalles je nach dem specifischen Gewichte mit der oberen oder unteren Fläche eines vertical stehenden Cylinders von Quecksilber in Berührung bringt, so wird der Metallgehalt des Quecksilbers an einer beliebigen Stelle nicht allein von der Diffusionsconstanten des Metalles abhängen,

sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher das Metall gelöst wird. Auch spielen die bei der Verbindung der Metalle mit Quecksilber auftretenden Wärmetönungen bei der Diffusion eine Rolle, wenn man ein reines Metall oder ein sehr concentrirtes Amalgam mit Quecksilber in Berührung bringt. Frei von diesen Fehlerquellen ist eine von Hrn. Des Coudres¹⁾ vorgeschlagene Methode. Nach diesem Vorschlage wird Quecksilber in einem Gefässe mit Zinksulfatlösung überschichtet, in welche eine Zinkelectrode eintaucht. Durch einen constanten electrischen Strom wird eine gemessene Zeit hindurch Zink in das als Kathode dienende Quecksilber hineingeschafft. Das Zink verbreitete sich durch Diffusion in der als unendlich gross betrachteten Quecksilbermasse und nach Unterbrechung des Stromes nimmt der Gehalt der Quecksilberoberfläche an Zink ab. Diese Abnahme wird fortdauernd verfolgt durch Messung der Potentialdifferenz zwischen einer zweiten Zinkelectrode und der Quecksilberoberfläche in der Zinksulfatlösung. Die Spannung ist anfänglich nahezu gleich Null, nimmt mit der Zeit zu und nähert sich dem Grenzwerte $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ -Lösung | Hg. Aus der electromotorischen Kraft lässt sich empirisch der Zinkgehalt der Quecksilberoberfläche zu verschiedenen Zeiten bestimmen, wodurch die Kenntniss der Diffusionsconstanten erlangt wird. Gegen dieses Verfahren lässt sich der Einwand erheben, dass durch die Electrolyse nicht allein Zn in das Hg eingeführt, sondern auch die Concentration der Zinksulfatlösung an der Quecksilberoberfläche geändert wird und dies geschieht besonders, wenn die an der Zinkanode entstandene concentrirtere Lösung am Herabsinken gehindert wird. Die beobachtete electromotorische Kraft hängt dann ausser von dem Zn-Gehalt der Hg-Oberfläche auch noch von der Concentration der ZnSO_4 -Lösung an diesem Orte ab. Von Einfluss ist auch die durch die Electrolyse bewirkte Veränderung des Gehaltes der ZnSO_4 -Lösung von Hg-Salz, welche an der Hg-Fläche auftreten. Vielleicht ist durch diese Umstände der geringe Werth²⁾ der Diffusionsconstanten veranlasst, welchen Hr. Des Coudres etwa 100 Male kleiner angiebt als

1) Des Coudres, Wied. Ann. 52. p. 191. 1894.

2) Des Coudres, Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte. 63. Versamml. zu Bremen 1890. p. 55.

den von Electrolyten in Wasser. Beobachtungen nach der im Folgenden mitgetheilten Methode haben gezeigt, dass beide Grössen von derselben Ordnung sind.

Bei meinen Versuchen war ein Glasrohr von 1,7 cm Durchmesser und 6,4 cm Länge an seinem unteren Ende durch ein angeschmolzenes Platindrahtnetz geschlossen, welches auf 1 mm^2 etwa vier Maschen hat. Auf dieses Drahtnetz wird mit dem Pinsel eine Schellacklösung in Alkohol aufgetragen, sodass sämtliche Drähte mit einer dünnen Schellackschicht überzogen sind. Auf das Drahtnetz des vertical gestellten Cylinders kann man ein verdünntes Amalgam bis zu nahe 1 cm Höhe aufschichten, ohne dass dieses in Gefahr geräth durchzufallen. In das Amalgam ist von oben her ein in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzener Platindraht eingeführt, welcher metallische Verbindung des Amalgams mit einem Capillarelectrometer gestattet. Neben diesem Rohre steht ein zweites unten zugeschmolzenes, welches mit dem gleichen Amalgam gefüllt ist; ein durch den Boden hindurchgeschmolzener Platindraht vermittelt die Verbindung mit dem Electrometer. In beiden Glasröhren werden die Amalgame mit einer Lösung eines Salzes des in dem Quecksilber gelösten Metalles überschichtet und schliesslich beide Gläser durch einen Heber miteinander verbunden. Auf diese Weise entsteht ein Element von der electromotorischen Kraft Null. Das mit dem Drahtnetz geschlossene Rohr taucht in eine Krystallisationsschale, welche z. B., wenn die Electroden des Versuchselementes aus HgZn bestehen, mit H_2SO_4 -Lösung gefüllt ist. Ausser dem Rohre tauchen in die Säure noch zwei Platinelectroden, deren eine als Kathode eines Stromes diene, dessen Anode das HgZn ist; das an dem Amalgam abgeschiedene SO_4 bildet ZnSO_4 und befreit in den Maschen des Drahtnetzes das HgZn von Zn, während die Gasentwicklung lediglich an der Platinkathode erfolgt. Auf diese Weise kann man sehr angenähert durch passende Regulirung der Stromstärke die untere Amalgamfläche auf der Concentration Null oder im Zustande des reinen Quecksilbers erhalten. Das Vorhandensein dieses Zustandes wird erkannt durch Messung der Potentialdifferenz zwischen der zweiten Platinelectrode und der unteren Amalgamfläche, welche beständig gleich der Spannung des Elementes $\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$ sein

muss. Das Verfahren ist nur anwendbar auf Metalle, welche in den benutzten Electrolyten sich anodischer verhalten als Quecksilber.

Der Ueberzug der Platindrähte mit einer isolirenden Substanz kann nicht vermieden werden, da sonst das electromotorische Verhalten der unteren Amalgamfläche geändert wäre. An Stelle der H_2SO_4 -Lösung wurden auch mit Erfolg Lösungen von HNO_3 und KNO_3 angewendet. In letzterem Falle bildet sich an der Amalgamschicht $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, welches sich mit dem an der Platinanode entstandenen KOH umsetzt zu KNO_3 und ZnO , sodass die ursprüngliche Lösung wieder hergestellt und das Zink als ZnO ausgefällt wird. Dadurch, dass die untere Amalgamschicht beständig auf der Concentration Null erhalten wird, nimmt der Metallgehalt der oberen Schicht ab und ändert sich die electromotorische Kraft des aus den beiden Amalgam enthaltenden Glasröhren hergestellten Elementes in dem Sinne, dass die electromotorische Stellung des auf dem Drahtnetz ruhenden Amalgams der des Quecksilbers genähert wird. Wir haben dann ein Element, dessen Electroden aus zwei verschiedenen concentrirten Amalgamen bestehen, während der Electrolyt die Lösung eines Salzes ist, dessen Basis das in den Amalgam enthaltene Metall ist. Mit Benutzung der Thatsache, dass die Metalle in Quecksilberlösung einatomig¹⁾ sind, kann man die Spannung derartiger Elemente ausdrücken durch das Verhältniss der Concentrationen der Amalgame; die dazu geeigneten Formeln²⁾ sind bereits von mir mitgetheilt. Dieselben werden hier so angewendet, dass aus den beobachteten electromotorischen Kräften das Verhältniss der Concentrationen der obersten Schicht des auf dem Drahtnetze ruhenden Amalgames und das in dem zweiten Glasrohre befindlichen Amalgames berechnet wird. Die letztere Concentration fällt mit der anfänglichen zusammen, sodass wir das Verhältniss des Metallgehaltes der obersten Amalgamschicht nach einer gemessenen Versuchsdauer zu der anfänglichen kennen.

Die Versuche waren so angeordnet, dass ein sehr empfindliches geaichetes Capillarelektrometer lediglich zur Messung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen diene, während mittels eines zweiten weniger empfindlichen Instru-

1) G. Meyer, Zeitschr. für phys. Chem. 7. p. 477.

2) l. c. p. 482.

mentes die untere Amalgamfläche im Zustande des reinen Hg erhalten wurde. Durch zwei Wippen konnten die erforderlichen Verbindungen schnell hergestellt werden. Um einen electrischen Strom von passender Stärke zu erhalten, war 1 Accumulator durch einen metallischen Widerstand geschlossen. Von zwei Punkten desselben führten Drähte zu dem auf dem Pt-Netze ruhenden Amalgam und der einen Pt-Electrode. Durch Veränderung des zwischen den beiden Abzweigungspunkten liegenden Widerstandes mittels eines Schleifcontactes liess sich erreichen, dass das zwischen der unteren Amalgamfläche und der zweiten Pt-Electrode liegende Electrometer beständig die Potentialdifferenz zwischen Pt und Hg in der benutzten Lösung anzeigte. Eine besondere Rücksicht ist darauf zu nehmen, dass nicht etwa kurze Zeit hindurch der Strom zu stark und an der unteren Amalgamfläche Quecksilbersalz gebildet wird. Infolge der geringen Oberflächenspannung von Hg gegen Lösungen von Hg-Salz, welche von der des Amalgames gegen den Electrolyten weit übertroffen wird, tritt ein Ausbreitungsphänomen auf, durch welches Hg-Salz auf die obere Amalgamfläche gelangt und Anlass zur Entstehung einer electromotorischen Kraft giebt, die grösser sein kann als die durch den Diffusionsprocess hervorgebrachte.

Die Amalgame enthielten 0,1 Proc. Metall, nur ein HgZn von 0,04 Proc. Gehalt wurde untersucht. Die Messung der Höhen der Amalgamcylinder geschah mittels eines Fernrohres, welches in etwa 5 m Entfernung von dem Apparat in gleicher Höhe mit der oberen Fläche des Amalgamcylinders aufgestellt war. An einer vor das Rohr gestellten Millimeterscala konnte der Abstand des Pt-Drahtnetzes von der oberen Cylinderfläche bis auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Sämmtliche Messungen wurden in einem Kellerraum vorgenommen von so constanter Temperatur, dass sich dieselbe während der Beobachtungen nur um wenige Zehntel Grade änderte.

Es mögen zunächst die Formeln mitgetheilt werden, welche zur Berechnung der Diffusionsconstanten dienen. Gegeben ist ein Amalgamcylinder von der Höhe h und der Concentration c , dessen Axe vertical steht; die Cylinderaxe ist die x -Axe und die x -Coordinaten, deren Anfangspunkt in der oberen Cylinderfläche liegt, werden vertical nach unten gerechnet. Von der

Zeit $t = 0$ an wird die untere Cylinderbasis auf der Concentration Null gehalten; dann ist zur Zeit $t = t$ in der Entfernung x von der oberen Fläche die Concentration

$$u' = \frac{4c}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} \cos \frac{\pi}{2h} x - \frac{1}{3} e^{-9\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} \cos \frac{3\pi}{2h} x + \frac{1}{5} e^{-25\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} \cos \frac{5\pi}{2h} x \mp \dots \right\},$$

wo k den Diffusionscoefficienten bedeutet.

Setzt man $x = 0$, so findet man für die Concentration in der oberen Fläche

$$u = \frac{4c}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} - \frac{1}{3} e^{-9\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} + \frac{1}{5} e^{-25\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt} \mp \dots \right\}$$

Bei den in den Versuchen vorkommenden Werthen von h kann man sich nach zwei Stunden auf das erste Glied beschränken und schreiben

$$u = \frac{4c}{\pi} e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kt}.$$

Für k findet man den Ausdruck

$$k = -\frac{1}{t} \left(\frac{2h}{\pi}\right)^2 \log \text{nat} \left(\frac{u}{c} \cdot \frac{\pi}{4}\right).$$

Die Grössen u/c werden nach den bereits früher entwickelten Formeln aus den gemessenen electromotorischen Kräften berechnet. Nach der beschriebenen Methode sind ermittelt: die Diffusionsconstanten von Zn, Cd, Pb in Hg. Diese Körper erfüllen die nothwendige Bedingung, dass sie selbst bis zur äussersten Verdünnung in Hg gelöst dieses aus seinen Salzlösungen ausfällen. Nach den Beobachtungen von Lindeck¹⁾ verhalten sich Amalgame dieser Körper, welche 0,00016 Proc. Metall enthalten, in ZnSO_4 -Lösung electromotorisch bereits wie die reinen Metalle, sodass man schätzen kann, dass der Metallgehalt der unteren Fläche des Amalgamcylinders den vierten Theil des angegebenen Werthes sicher nicht überstieg, wenn diese Fläche sich electromotorisch wie Hg verhielt. Die Methode versagte dagegen bei Cu. Die Entfernung von Cu aus dem Amalgamcylinder durch anodische Polarisation in H_2SO_4 und KNO_3 -Lösungen gelang wohl gleich nach Beginn des Versuches; nach einiger Zeit aber nahm die Spannung

1) Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

des Versuchselementes nicht mehr zu, trotzdem die electromotorische Kraft zwischen der parasitären Pt-Electrode und der auf dem Drahtnetz ruhenden HgCu-Fläche constant gleich der Spannung zwischen Hg und Pt gehalten wurde. Die Erscheinung deutet darauf hin, dass ein verdünntes HgCu das Hg nicht mehr aus seinen Salzlösungen ausfällt.

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält die Tab. 1.

Tabelle 1.

HgZn 0,1 Proc; Zn extrahirt mit H_2SO_4 ; (1 Vol. H_2SO_4 auf 100 Vol H_2O); Höhe der HgZn-Säule 0,68 cm. $E^1) = [8,4535] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt ZnSO_4 $s = 1,1984$; $t = 17,7$.

Temperatur	Volt	Diffusionszeit	$\frac{u}{c}$	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$
14,3	0,0086	1,950 ^b	0,4981	0,090
14,4	0,0113	2,450	0,4017	0,088
14,6	0,0143	3,000	0,3139	0,088
Mittel 14,4				0,089

HgZn 0,087 Proc; Zn extrahirt mit H_2SO_4 ; Höhe der Hg-Säule 0,69 cm; $E = [8,4529] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt ZnSO_4 $s = 1,1984$; $t = 17,7$.

14,0	0,0082	2,032 ^b	0,5140	0,086
14,0	0,0119	2,717	0,3807	0,086
14,0	0,0143	3,100	0,3134	0,087
14,0	0,0170	3,600	0,2514	0,087
14,1	0,0205	4,100	0,1893	0,090

Mittel 14,0

0,087

HgZn 0,1 Proc; Zn extrahirt mit HNO_3 -Lösung $s = 1,016$; Höhe der HgZn-Säule 0,59 cm; $E = [8,4550] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt ZnSO_4 $s = 1,1984$.

15,4	0,0131	2,717 ^b	0,3468	0,087
15,7	0,0190	2,850	0,2162	0,088

Mittel 15,5

0,087

HgZn 0,1 Proc. extrahirt mit KON_3 -Lösung $s = 1,095$; $t = 17,2$; Höhe der HgZn-Säule 0,65 cm. $E = [8,4548] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt ZnSO_4 .

15,4	0,0091	2,000 ^b	0,4794	0,084
15,4	0,0138	2,683	0,3279	0,085
15,3	0,0156	2,983	0,2835	0,086

Mittel 15,4

0,085

1) Die in [] eingeschlossenen Zahlen bedeuten Logarithmen.

Tabelle 1. (Fortsetzung).

HgCd 0,1 Proc. extrahirt mit H_2SO_4 -Lösung (1 Vol. H_2SO_4 auf 10 Vol. H_2O);
Höhe der *HgCd*-Säule 0,46 cm; $E = [8,4548] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt
 CdSO_4 $s = 1,2520$; $t = 18,2$.

Temperatur	Volt	Diffusionszeit	$\frac{u}{c}$	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$
15,4	0,0564	2,050 ^b	0,2658	0,066
15,3	0,0219	2,550	0,1705	0,068
Mittel 15,4				0,067

HgCd 0,1 Proc. extrahirt mit H_2SO_4 -Lösung; Höhe der *HgCd*-Säule 0,75 cm.
 $E = [8,4533] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt CdSO_4 $s = 1,2520$.

14,6	0,0045	2,250 ^b	0,6943	0,062
14,6	0,0061	2,750	0,6099	0,061
14,6	0,0082	3,250	0,5144	0,064
14,8	0,0100	3,750	0,4444	0,064
14,9	0,0117	4,250	0,3873	0,064
Mittel 14,7				0,063

HgPb 0,1 Proc. extrahirt mit KNO_3 -Lösung $s = 1,095$; Höhe der *HgPb*-
Säule 0,63 cm; $E = [8,4551] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$
 $s = 1,2276$; $t = 17,5$.

15,6	0,0063	2,183 ^b	0,6036	0,055
15,7	0,0121	3,517	0,3765	0,056
15,8	0,0184	4,517	0,2264	0,062
Mittel 15,7				0,058

HgPb 0,1 Proc.; *Pb* extrahirt mit KNO_3 -Lösung $s = 1,095$; Höhe der *HgPb*-
Säule 0,55 cm; $E = [8,4548] \log \text{brigg } (c/u)$; Electrolyt $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$
 $s = 1,2276$.

15,3	0,0079	2,000 ^b	0,5282	0,054
15,5	0,0111	2,500	0,4077	0,056
15,4	0,0141	3,000	0,3201	0,056
15,6	0,0173	3,417	0,2472	0,059
Mittel 15,5				0,056

Die Kraft, welche die Wanderung des Metalles in *Hg*-Lösung von Orten höherer Concentration zu denen niederer veranlasst, ist der osmotische Druck, dessen Grösse aus der Concentration des Amalgams berechnet werden kann, nachdem man weiss, dass die Metalle in Quecksilberlösung einatomig sind. Die Diffusionsconstante giebt ein Maass für die Ge-

schwindigkeit, welche durch die treibende Kraft die Metallatome wirklich gewonnen haben und durch Benutzung der von Herrn Nernst¹⁾ gegebenen Formel

$$K = \frac{1}{k} 1,99 \times 10^9 (1 + 0,00367 t) \text{ kg Gew. ,}$$

wo k die Dimension hat, cm^2/Tag kann man die Kraft K bestimmen, welche 1 Grammatom mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Quecksilber bewegt. Die Werthe dieses Ausdruckes finden sich mit den Mittelwerthen der Diffusionsconstanten in Tab. 2 zusammengestellt. Eine weitere Ausnutzung der Diffusionsconstanten ist durch die Moleculartheorie der Diffusion von Herrn Riecke²⁾ ermöglicht; diese Theorie führt zu einer Beziehung zwischen der mittleren Weglänge l der Metallatome und der Diffusionsconstanten. Die Werthe von

$$l = 0,01332 \times 10^{-2} \times \sqrt{1 + 0,00367 t \cdot k \cdot \mu},$$

wo für μ das Atomgewicht der untersuchten Metalle zu setzen ist, sind ebenfalls in Tab. 2 aufgeführt. Der Vollständigkeit halber ist noch die in bekannter Weise berechnete mittlere Geschwindigkeit u der Atome in der letzten Columnne hinzugefügt.

Tabelle 2.

	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	t	$K \text{ kg Gew.}$	$l \text{ mm}$	$u \frac{\text{m}}{\text{sec}}$
Zn	0,087	2,09	15,0	$1,00 \times 10^9$	$0,231 \times 10^{-8}$	332,2
Cd	0,065	1,56	15,0	$1,35 \times 10^9$	$0,266 \times 10^{-8}$	253,1
Pb	0,057	1,37	15,6	$1,61 \times 10^9$	$0,270 \times 10^{-8}$	186,4
Au	—	0,72	11,0	$2,88 \times 10^9$	$0,137 \times 10^{-8}$	189,3

Die Diffusionsconstante von Gold ist von Hrn. Roberts-Austen³⁾ beobachtet, welcher Au in einem Hg-Cylinder gegen die Schwere aufwärts diffundiren liess und den Au-Gehalt in verschiedenen Stücken des Cylinders ermittelte.

Die Mittheilung l. c. ist nicht so ausführlich, dass man

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. **2**. p. 613. 1888.

2) Riecke, Zeitschr. für phys. Chem. **6**. p. 564. 1890.

3) Roberts-Austen, Proc. of Roy. Soc. of London **59**. p. 283. 1896.

entscheiden könnte, ob die p. 225 hervorgehobenen Einwände diese Beobachtungsmethode treffen und den Werth der Diffusionsconstanten zu klein erschienen liessen.

Eine Beziehung der in Tab. 2 zusammengestellten Constanten zu den Atomgewichten ist nicht ersichtlich, wenn gleich Metallen mit hohen Atomgewichten kleinere Diffusionsconstanten zukommen als den mit niedrigen Atomgewichten.

Freiburg i. B., Phys. Institut. der Univ., 10. April 1897.

2. Ueber Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle¹⁾; von Henry Siedentopf.

(Hierzu Taf. VIA Fig. 1.)

I. Methode.

§ 1. Quincke's Methode der abfallenden Tropfen.

Ueber *Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle* liegen bereits Messungen vor, aber die vorhandenen spärlichen Versuche beanspruchen nicht mehr, als erste Annäherungswerthe zu geben. Quincke²⁾ veröffentlichte im Jahre 1868 eine interessante Arbeit „Ueber die Capillaritätsconstanten fester Körper“, in der die meisten der häufigeren Metalle in den Kreis der Untersuchung gezogen sind. Er liess von dünnen Metalleylindern Tropfen abschmelzen und bestimmte die Oberflächenspannung als Verhältniss von Tropfengewicht zur Cylinderperipherie. Doch trotz ihrer Eleganz und Einfachheit lassen sich Bedenken gegen diese Methode erheben.

Zunächst weist Quincke selbst darauf hin, dass während des Abreissens noch Flüssigkeit zufliesst; das gefundene Tropfengewicht muss also gegenüber dem von der Oberflächenspannung getragenen zu gross erscheinen. Es ist aber ferner zu erwägen, dass der Tropfen nicht glatt parallel zur Röhrenöffnung, an der er im Gleichgewicht hängt, abgeschnitten wird. Vielmehr finden bei dem Vorgange des Abreissens von Tropfen³⁾ recht complicirte Erscheinungen statt, indem sich der Cylinder an einer Stelle des geschmolzenen Bereichs einschnürt, worauf kleine Oscillationen eintreten, bis nach schnell sich verstärkender Einschnürung ein Tropfen abfällt. Da hiernach kein Gleichgewichtsphänomen vorliegt, so lässt sich auch keine Gleichgewichtsperipherie angeben, und zu der Ungenauigkeit des

1) Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Göttingen.

2) Quincke, Pogg. Ann. **134**. p. 356; **135**. p. 621. 1868.

3) F. Guthrie, Proc. Roy. Soc. Lond. **13**. p. 444. 1864; J. Traube, Journ. prakt. Chem. N. F. **34**. p. 293. 1886; Lenard, Wied. Ann. **30**. p. 209. 1887; C. V. Boys, Seifenblasen. Vorles. üb. Capill. Deutsche Uebers. v. G. Meyer. Leipzig, p. 33 u. 65. 1893. F. Neumann, Vorles. üb. Capill. 1894.

Tropfengewichts gesellt sich die Unbestimmtheit der Peripheriemessung.

Der Einfluss dieser Momente auf den Ausfall der Capillaritätsconstante ist nur einigermaassen zu übersehen. Da letztere proportional dem Tropfengewicht gesetzt wird, dieses aber nach Obigem vielleicht etwas zu gross gefunden wird und das Gleiche vermuthlich von der schlecht definirten Gleichgewichtssperipherie gilt, der die Constante umgekehrt proportional ist, so ist es möglich, dass sich beide Fehler etwas compensiren. Jedenfalls wird aber ein kleiner Fehler bei der Peripheriebestimmung einen grösseren Einfluss haben, als ein solcher bei der Gewichtsbestimmung. Dieser Grund spricht für die Annahme, dass die von Quincke angegebenen Werthe der Capillaritätsconstanten eher zu *klein* als zu gross ausgefallen sind, und bestätigt wird diese Beurtheilung durch die im Folgenden zu besprechenden *exacteren* Messungen von Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle.

§ 2. Grundgedanke der benutzten Methode der Krümmungsmessung von Tropfen.

Die in anderen Fällen übliche Methode der Steighöhenmessung ist bei *geschmolzenen Metallen* nicht anwendbar, da eine starke gleitende Reibung der Einstellung einer Flüssigkeit an einer nicht benetzten Wand entgegenwirkt. Hier ist die sicherste Methode die der Messung des *Krümmungsradius*¹⁾ in der Kuppe einer Rotationsfläche und irgend einer anderen für die Dimension des Tropfens charakteristischen Grösse, für welche am besten sein *grösster Durchmesser* gewählt wird.

Ersterer bestimmt sich leicht und genau durch ophthalmometrische Messung der Grösse des am Tropfen gespiegelten Bildes eines hell erleuchteten Objectes. Die Beobachtung des Durchmessers wird dadurch erspart, dass der Tropfen aus einer scharfrandigen Kreisöffnung gepresst wird, bis seine verticalen Elemente dieselbe berühren, eine Einstellung, die sich an dem eintretenden *Bildminimum* scharf kenntlich macht. Diese Methode ist in vorliegender Arbeit zur Messung von Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle benutzt.

1) A. König, Wied. Ann. 16. p. 1. 1881; G. Meyer, Wied. Ann. 53. p. 845. 1894.

Beobachtungen bei hohen Temperaturen in einer Kohlensäure-atmosphäre. — Die aus der hohen Temperatur und der leichten Oxydirbarkeit geschmolzener Metalle fließenden Schwierigkeiten wurden dadurch überwunden, dass der zur Ausführung der Beobachtungen construirte Erhitzungskasten in der unteren Hälfte mit compacten Gusseisenstücken besetzt war, während ausserdem sorgfältig gereinigte und vorerhitzte *Kohlensäure* den Apparat durchstreichen konnte. Dies gestattete selbst bei 500° C. die Temperatur bis auf einige Grad constant und den *flüssigen Metallspiegel glänzend zu erhalten.*

Dass die Gegenwart von Kohlensäure im allgemeinen die Oberflächenspannung beeinflussen wird, steht zu erwarten. Aber aus dem grossen Dichteunterschied derselben zum flüssigen Metall, der mit dem von gewöhnlicher Luft zu letzterem praktisch identisch ist, ergibt sich, dass der Einfluss nicht bemerkenswerth sein wird. Insbesondere zeigen neuere Beobachtungen von Bellati und Lussana¹⁾ über die Dichte und Oberflächenspannung der Lösungen von Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul in Wasser und in Alkohol einen Einfluss auf die Werthe der Oberflächenspannung, der nur wenige Einheiten pro mille beträgt. So fanden sie das Verhältniss der Oberflächenspannung von reinem Alkohol und einer Lösung von CO₂ in Alkohol zu 1,005. Auch in der umfangreichen Experimentaluntersuchung von Guthrie²⁾ über die Tropfenbildung wird eine nur äusserst geringe Aenderung der Tropfengrösse mit der Natur des gasförmigen Mediums, in dem die Tropfenbildung vor sich geht, constatirt, dies aber leider ohne zahlenmässige Belege angeführt.

Daher ist die Annahme berechtigt, dass im vorliegenden Falle die Oberflächenspannungen gegen Luft oder gegen Kohlensäure sich um weniger als 1 pro mille unterscheiden, diese Differenz also zu ignoriren ist, da die überhaupt erreichte Genauigkeit wohl über 1 Proc. geht, aber doch unter 1 pro mille bleibt.

Die Vortheile der Methode der Krümmungsmessung an Tropfen.

— Die Vortheile der soeben skizzirten³⁾ Methode sind so

1) Bellati und Lussana, Atti R. Ist. Venet. (6) 7. p. 1169. 1889.

2) F. Guthrie, Proc. Roy. Soc. Lond. 13. p. 470. 1864.

3) Ausführlichere Angaben über die angewandte Methode, sowie über experimentelle Einzelheiten finden sich in der Inaugural-Dissertation

wesentlich, dass es vielleicht nicht überflüssig erscheint, mit einigen Worten darauf einzugehen. Zunächst ist sie, obgleich es sich um nicht benetzende Flüssigkeiten handelt, von der Kenntniss des Randwinkels, der sich der genauen Bestimmung überhaupt entzieht, unabhängig. Da keine Capillardepression bestimmt wird, so ist auch der Einfluss der gleitenden Reibung umgangen. Für die Zugänglichkeit der theoretischen Berechnung ist ferner von erheblichem Belang, dass infolge des Herausdrückens aus der scharfrandigen Kreisöffnung keine Abweichung von der Gestalt einer Rotationsfläche stattfindet. Von Nutzen ist auch die Vermeidung von kathetometrischen Ablesungen an Tropfen, auf deren Schwierigkeit und Ungenauigkeit Volkmann¹⁾ und Bashforth²⁾ hingewiesen haben. Die Schnelligkeit der ophthalmometrischen Messung gestattet auch bei schwachem Zutritt atmosphärischer Luft, der bei der Schwierigkeit, Apparate bei hohen Temperaturen dicht zu halten, oft nicht gänzlich zu vermeiden ist, die Beobachtung der Bildgrösse vor etwa eintretender Oxydation. Eine schnelle und bequeme Herstellung neuer Tropfen ist durch Herausdrücken und Abstreichen zu bewerkstelligen. Schliesslich liess eine geeignete Beleuchtung des Objects eine hervorragende Deutlichkeit des Spiegelbildes erreichen, dessen genaue Messung durch das sorgfältig ausgewerthete Ophthalmometer gewährleistet wurde. Das Ophthalmometer ist in unserem Falle noch ganz besonders und viel besser wie etwa die Eötvös'sche Spiegelmethode zur Messung geeignet, als infolge der Strömung in der erhitzten Luft über dem Kasten und deren variablen Brechungsindex die Bilder im Gesichtsfelde schwach flimmerten, was aber auf Grund der bekannten Eigenschaften des Ophthalmometers der Messung keinen Eintrag that.

des Verf. Vgl. daselbst: § 3. *Einrichtung des Apparates zur Messung von Tropfenkrümmung.* § 6. *Prüfung und Auswerthung des Ophthalmometers.* § 7. *Einzelheiten des Beobachtungsverfahrens.*

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 373. 1882.

2) Bashforth and Adams, An Attempt to test the Theories of Capillary Action. Cambridge 1883. p. 10.

II. Theorie.

§ 3. Berechnung der Krümmung aus Messungen an Tropfen.

Es ist nun die Aufgabe, aus den bekannten Object- und Bildgrößen, dem Tropfendurchmesser und der Objectdistanz die Capillaritätsconstanten zu berechnen.

Bezüglich letzterer schliessen wir uns der üblichen Terminologie an und definiren die *Oberflächenspannung* durch

$$\alpha = \frac{a^3}{2} (\sigma - \sigma_0),$$

worin a^2 die *specifische Cohäsion* nach Quincke, σ die Dichte des geschmolzenen Metalles und σ_0 die des Mediums, in dem die capillare Oberfläche sich bildet, bezeichnet. In unserem Fall können wir σ_0 , als Dichte der Kohlensäure, gegen die des flüssigen Metalles unbedenklich vernachlässigen.

Eine kritische Betrachtung der vorhandenen mehrfach benutzten¹⁾ Formeln lehrte deren Unzulänglichkeit, sodass es erforderlich wurde, hier weiter auszuholen.

Bekanntlich führen sowohl die verschiedenen älteren Theorien von Laplace, Gauss und Poisson, wie auch die neuen thermodynamischen²⁾ auf dieselbe Differentialgleichung für capillare Tropfenoberflächen. Sie lautet, wenn man die positive z -Axe in die Richtung der Schwerkraft legt

$$(1) \quad a^2 \cdot P = z + h.$$

Hierin bezeichnet P die mittlere Krümmung $\frac{1}{2}(1/\varrho_1 + 1/\varrho_2)$, unter ϱ_1 und ϱ_2 die Hauptkrümmungsradien verstanden, h die Höhendifferenz zwischen Tropfenkuppe und unendlichem Niveau. Ist die Oberfläche eine *Rotationsfläche*, so genügt es, die Meridiancurve des Tropfens zu betrachten. Rechnet man die Ordinate z von ihrem Scheitel aus und bezeichnet mit ϵ den Winkel (Fig. 1), den die innere Normale mit der positiven z -Axe bildet, so ist

$$(2) \quad \frac{1}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho} = \frac{d \sin \epsilon}{dt}, \quad \frac{1}{\varrho_2} = \frac{1}{r} = \frac{\sin \epsilon}{t}.$$

1) A. König, Wied. Ann. 16. p. 12. 1882; G. Meyer, Wied. Ann. 53. p. 863, 865. 1894.

2) Van der Waals, Verhand. Kon. Akad. v. Wetens. 1. (1) Nr. 8. 1893; H. Poincaré, Capillarité, 182. Paris 1895.

Die obige Differentialgleichung (1) erhält die Form

$$(3) \quad \frac{a^2}{2} \frac{d(t \sin \varepsilon)}{t dt} = z + h,$$

worin

$$(4) \quad h = \frac{a^2}{\mu},$$

wenn unter μ der *Kuppenkrümmungsradius* der Meridiancurve, also im Punkte $z = t = 0$ verstanden wird.

Wenngleich sich bis jetzt gezeigt hat, dass zur vollständigen Integration dieser Differentialgleichung die Kräfte der Analysis nicht ausreichen, so lässt sich doch wenigstens für den praktischen wichtigen Bereich $0 \leq \varepsilon < \pi/2$ eine convergirende Potenzreihe $z = f(t)$ aufstellen. Es

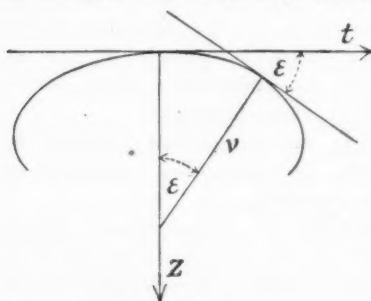


Fig. 1.

wird eine erneute *Coefficientenberechnung* dieser Reihenentwicklung nicht überflüssig erscheinen, da die vorliegenden Versuche entweder nur auf höchst complicirtem Wege die ersten Coefficienten¹⁾ der die Differentialgleichung für $0 \leq \varepsilon < \pi/2$ befriedi-

genden Potenzreihe $z = f(t)$ bestimmen, oder nur darauf ausgehen, für recht beschränkte Bereiche der Meridiancurve Annäherungsfunktionen aufzustellen.^{2) 3)} Es wird uns gelingen, auf relativ einfachem Wege die ersten Coefficienten der Potenzreihe zu ermitteln und leicht könnte das auseinanderzusetzende Verfahren noch weiter durchgeführt werden. Da jedoch die Convergenz für grössere Werthe von t abnimmt⁴⁾, wird es kaum

1) K. Lasswitz, Inaug.-Diss. Breslau 1873; C. Maltézos, Compt. rend. p. 583. 1894; Th. Lohnstein, Wied. Ann. 54. p. 716. 1895.

2) Poisson, Nouv. théor. de l'act. capill. Paris 1831; Fr. Neumann, Vorl. üb. Capill. 1894; A. König, Wied. Ann. 16. p. 10. 1882.

3) Ueb. mech. Quadratur vgl. Bashforth and Adams, An Attempt to test the Theor. of Capill. Act. Cambr. 1883; Runge, Math. Ann. 46. p. 167. 1895.

4) Ueber den Conv.-Beweis vgl. K. Lasswitz, l. c.; Th. Lohnstein, Ueber den Einfl. d. Capill. auf die Gleichgewichtsverh. schwimmender Körper. Inaug.-Diss. Berlin 1891.

praktisches Interesse haben, in der Coefficientenberechnung viel weiter zu gehen, als hier geschehen ist.

Setzt man, für den Bereich $0 \leq \varepsilon < \pi/2$

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n t^n,$$

worin die α_n Functionen der Parameter μ und a^2 sind, so muss aus Symmetriegründen $\alpha_{2n+1} = 0$ sein, also

$$(5) \quad z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} t^{2n}.$$

Dann folgt nach (3) aus

$$(6) \quad \frac{d(t \sin \varepsilon)}{dt} = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} t^{2n+1},$$

worin

$$(7) \quad \alpha_0 = \frac{a^2}{\mu}$$

gesetzt ist, durch Integration

$$(8) \quad \sin \varepsilon = \frac{2}{a^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n} t^{2n+1}}{2n+2}.$$

Die Integrationsconstante verschwindet, da $\sin \varepsilon$ mit t gleichzeitig zu Null wird. Nach (2) ergibt sich hieraus für den reciproken Krümmungsradius

$$(9) \quad \frac{1}{\varrho} = \frac{2}{a^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1) \alpha_{2n} \cdot t^{2n}}{2n+2}$$

und für die reciproke Normale der Meridiancurve

$$(10) \quad \frac{1}{\nu} = \frac{2}{a^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n} t^{2n}}{2n+2}.$$

Zur Constantenbestimmung benutzen wir die Relation

$$(11) \quad z'' \cdot \cos^3 \varepsilon = \frac{1}{\varrho},$$

wobei allgemein unter ψ' der Differentialquotient $d\psi/dt$ verstanden sein soll.

Daraus folgt zunächst

$$(12) \quad z_0'' = \frac{1}{\varrho_0} = \frac{1}{\mu},$$

wobei der Index bezeichnet, dass der Werth der Function für $t = 0$ genommen werden soll. Es ist also der *erste* Coefficient

$$(13) \quad \alpha_2 = \frac{1}{2\mu}.$$

Des weiteren ergibt eine zweimalige Differentiation von (11)

$$(14) \quad \left(\frac{1''}{q}\right)_0 = z_0^{(4)} + z_0'' \cdot (\cos^3 \varepsilon)_0''.$$

Da aber

$$(\cos^3 \varepsilon)' = -3 \cos \varepsilon \cdot \sin \varepsilon \cdot \frac{1}{q},$$

so ist

$$(\cos^3 \varepsilon)_0' = -\frac{3}{\mu^2},$$

also

$$\frac{3}{a^2} \alpha_2 = 24 \alpha_4 - \frac{3}{\mu^3},$$

demnach lautet der *zweite* Coefficient

$$(15) \quad \alpha_4 = \frac{1}{16\mu a^2} + \frac{1}{8\mu^3}.$$

Für gewisse Anwendungen mag auch die Entwicklung von $\cos \varepsilon$ berechnet werden. Wir setzen

$$(16) \quad \cos \varepsilon = 1 + \beta_2 t^2 + \beta_4 t^4 + \dots$$

Da

$$\sin^2 \varepsilon + \cos^2 \varepsilon = 1,$$

so folgt

$$\sin \varepsilon \frac{d \sin \varepsilon}{dt} + \cos \varepsilon \frac{d \cos \varepsilon}{dt} = 0,$$

oder

$$(17) \quad z' \cdot \frac{1}{q} = -(\cos \varepsilon)',$$

und hieraus

$$(18) \quad z_0'' \cdot \frac{1}{\mu} = -(\cos \varepsilon)_0'',$$

also

$$(19) \quad \beta_2 = -\frac{1}{2\mu^2}.$$

In analoger Weise liefert eine dreimalige Differentiation von (17)

$$(20) \quad \beta_4 = -\left(\frac{1}{8\mu^4} + \frac{1}{4\mu^2 a^2}\right).$$

Wir haben sonach die folgenden Entwicklungen gewonnen

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} z &= \frac{t^2}{2\mu} + t^4 \left(\frac{1}{8\mu^3} + \frac{1}{16\mu a^2} \right) + \dots \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\mu} + \frac{t^2}{4a^2\mu} + t^4 \left(\frac{1}{24\mu^3 a^2} + \frac{1}{48\mu a^4} \right) + \dots \\ \frac{1}{\varrho} &= \frac{1}{\mu} + \frac{3t^2}{4\mu a^2} + t^4 \left(\frac{5}{24\mu^3 a^2} + \frac{5}{48\mu a^4} \right) + \dots \\ \cos \varepsilon &= 1 - \frac{t^2}{2\mu^2} - t^4 \left(\frac{1}{8\mu^4} + \frac{1}{4\mu^2 a^2} \right) - \dots \\ \operatorname{tg} \varepsilon &= \frac{t}{\mu} + t^3 \left(\frac{1}{2\mu^3} + \frac{1}{4\mu a^2} \right) + \dots \\ \sin \varepsilon &= \frac{t}{\mu} + \frac{t^3}{4a^2\mu} + t^5 \left(\frac{1}{24\mu^3 a^2} + \frac{1}{48\mu a^4} \right) + \dots \end{aligned} \right.$$

Es wird nicht überflüssig sein zu bemerken, dass diese Relationen für den ganzen Bereich

$$0 \leq \varepsilon < \frac{\pi}{2}$$

gelten.

Für unsere Zwecke machen wir nur von der letzten Gleichung Gebrauch, die wir in der Form schreiben

$$(22) \quad \mu = \frac{t}{\sin \varepsilon} \cdot \left[1 + \frac{t^2}{4a^2} + \frac{t^4}{24a^2} \left(\frac{1}{2a^2} + \frac{1}{\mu^2} \right) + \dots \right].$$

Brechen wir die Reihe mit dem zuletzt geschriebenen Gliede ab und setzen in diesem für $1/\mu$ den Näherungswert $1/v = \sin \varepsilon / t$, so gilt bis auf 6. Ordnung von t

$$(23) \quad \mu = \frac{t}{\sin \varepsilon} \cdot \left(1 + \frac{t^2}{4a^2} \left(1 + \frac{\sin^2 \varepsilon}{6} \right) + \frac{t^4}{48a^4} \right).$$

Diese Gleichung wird zur Bestimmung des Kuppenkrümmungsradius μ benutzt. Ophthalmometrisch bestimmt man t , und hieraus und aus den Längsmessungen ergibt sich der Winkel ε ; auf dessen Berechnung soll erst später eingegangen werden. Aus dem übrigens sehr guten Näherungswert $(\mu) = t/\sin \varepsilon$ und dem Tropfendurchmesser findet man mit Hilfe der Tabellen von Bashforth und Adams einen Näherungswert für a^2 ; diesen setzt man wieder in (23) ein, erhält einen zweiten besseren Näherungswert für μ u. s. w. Bei den gewählten Grössenverhältnissen genügte bereits der zweite Näherungswert vollständig.

Vernachlässigt man $\operatorname{tg}^2 \varepsilon$ neben 1, also nach unserer

Reihe t^2 neben 1, so kann man $\sin \epsilon$ mit $\operatorname{tg} \epsilon$ vertauschen und (3) vereinfacht sich zu einer Bessel'schen¹⁾ Differentialgleichung. Hieraus hat A. König (l. c.) eine ähnliche Formel, wie wir unter (23) abgeleitet. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass sich bei dieser doch nur geringen Näherung $\operatorname{tg} \epsilon$ für $\sin \epsilon$ ergibt. Dass übrigens A. König in seiner Formel noch Glieder mit t^6 angiebt, ist ohne Bedeutung, da wie erwähnt die Differentialgleichung nur dann eine Bessel'sche wird, wenn man schon t^2 neben 1 vernachlässigen kann.

Früher pflegte man²⁾ auch μ nach einer von Poisson abgeleiteten Formel auszudrücken. So geistvoll aber auch der Weg ist, auf dem Poisson jene entwickelt, so wenig lassen sich experimentell die Voraussetzungen, auf denen sie beruht, realisiren, und mit Recht hat Th. Lohnstein³⁾ neuerdings darauf hingewiesen, dass durch sie in den meisten Fällen nur rohe Approximation erzielt wird.

Zum Schluss dieser Betrachtungen mag noch eine kurze Untersuchung über den allgemeinen Verlauf der Functionen $1/\nu$ und $1/\varrho$ mitgetheilt werden.

Setzen wir voraus, dass für $0 \leq \epsilon < \pi/2$ sowohl z wie ϵ mit t wachse, was anschaulich aus der Form der Tropfenoberflächen und analytisch daraus hervorgeht, dass z und ϵ als Functionen von t nur positive Coefficienten in den betreffenden Potenzreihen aufweisen. Nach der Differentialgleichung wächst auch die Krümmung $P = \frac{1}{2}(1/\varrho + 1/\nu)$ mit t . Das kann nur so geschehen, dass $1/\varrho$ und $1/\nu$ beide mit t wachsen. Dann ist

$$\frac{d(\sin \epsilon / t)}{dt} > 0$$

oder

$$\frac{1}{\varrho} > \frac{1}{\nu},$$

und da sie vom Werthe $1/\mu$ ausgehen, gilt

$$\frac{1}{\varrho} > \frac{1}{\nu} > \frac{1}{\mu}$$

bez.

$$\mu > \nu > \varrho.$$

1) N. Kasterin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25. (2) p. 51. 1893.

2) Quincke, Pogg. Ann 105. p. 31. 1858; A. König, Wied. Ann. 16. p. 12. 1882; G. Meyer, Wied. Ann. 53. p. 863. 1894.

3) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 54. p. 713. 1895.

Nimmt also t vom Werthe T für den grössten Tropfenradius bis 0 ab, so wächst v von T bis μ und φ von einem kleineren Werthe als T auch bis zum Werthe μ , bleibt aber im übrigen für gleiches t kleiner als v .

Wir können hieran folgende Folgerung knüpfen. Da

$$\mu > v > v \cos \varepsilon, \quad 0 < \varepsilon < \frac{\pi}{2},$$

und da ferner

$$v = \frac{t}{\sin \varepsilon}, \text{ also } v \cos \varepsilon = \frac{t}{\operatorname{tg} \varepsilon},$$

so folgt ohne weiteres

$$\mu > \frac{t}{\sin \varepsilon} > \frac{t}{\operatorname{tg} \varepsilon}.$$

Demnach ist $t/\sin \varepsilon$ eine bessere erste Annäherung für μ als $t/\operatorname{tg} \varepsilon$, welch' letzteres A. König und G. Meyer benutzten. Wir können die letzte Ungleichung auch so aussprechen: *Unsere Meridiancurven werden an der Kuppe besser durch einen Kreis als durch eine Parabel approximirt.*

4. Berechnung der specifischen Cohäsion aus Krümmung und Tropfengrösse.

Die vielen, unter kaum mehr übersehbaren Vernachlässigungen von Poisson abgeleiteten Formeln erfüllen für die praktischen Bedürfnisse, die in der Regel auf die Kenntniss der specifischen Cohäsion hinauslaufen, wenn überhaupt, nur dürftig ihren Zweck. Um hier dennoch zum Ziel zu gelangen, lassen sich verschiedene Wege einschlagen.

Das Bequemste wird hier, wie oben erwähnt und in den Berechnungen dieser Arbeit auch geschehen ist, die Benutzung der verdienstvollen Tabellen von Bashforth und Adams sein, in denen die Resultate einer mühevollen numerischen Quadratur der Differentialgleichung der Capillaritätstheorie niedergelegt sind.

Da mir aber zu Beginn meiner Untersuchungen dieses Werk nicht bekannt war, so habe ich auf anderem Wege die nothwendigen Beziehungen aufzudecken gesucht. Da die erlangten Resultate u. a. eine Controlle des oben genannte Tabellenwerkes bieten, wird ihre Mittheilung nicht überflüssig erscheinen.

Im wesentlichen kommt es darauf an, aus gegebenem Tropfenradius T und Kuppenkrümmungsradius μ die Constante a^2 zu finden. Zu diesem Zwecke kann man bei einer Flüssigkeit, etwa Hg, zusammengehörige Werthe von T und μ beobachten, darauf durch eine Interpolationsformel μ als Function von T ausdrücken und schliesslich durch Veränderung der Längen im Maassstab $1: a_{\text{Hg}}/a$ die Formel von der speciellen Wahl der Flüssigkeit unabhängig machen. Hierzu würde man z. B. die Beobachtungen von Kasterin an Hg (l. c.) benutzen können. Leider erscheint für unsere Zwecke die Genauigkeit derselben nicht genügend. Reibungseinflüsse, Inconstanz von a^2 und die benutzte fehlerhafte Abmessungsmethode an Tropfen erklären die Unsicherheit der Werthe.

Man kann aber auch eine geometrische Methode zur Bestimmung der specifischen Cohäsion aus den Parametern eines Tropfens anwenden, zu deren Durchführung ich eine von W. Thomson¹⁾ herrührende Idee benutzte.

Wendet man die Differentialgleichung (3) auf zwei verschiedene Punkte $t_1 z_1$ und $t_2 z_2$ der Meridiancurve an, so folgt

$$(24) \quad \varrho_2 = \frac{1}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{v_1} + \frac{2(z_2 - z_1)}{a^2} - \frac{1}{v_2}}.$$

Geht man von einer nach Lage und Grösse gegebenen Normalen (Fig. 2) $t_1 N_1 = v_1$ aus, auf welcher der Krümmungsradius ϱ_1 die Strecke $t_1 S_1$ abschneide, so kann man um S_1 mit ϱ_1 als Radius einen kleinen Kreisbogen, etwa bis zum Punkte $t_2 z_2$, schlagen und von dort durch S_1 die Normale $t_2 N_2 = v_2$ construiren. Aus den an der Zeichnung abgemessenen Längen ergibt sich für ein bestimmtes a^2 der Krümmungsradius $\varrho_2 = t_2 S_2$ nach (24). Hiermit schlägt man um S_2 einen kleinen Kreisbogen bis $t_3 z_3$, berechnet ϱ_3 u. s. f. Auf diese Weise lässt sich die Meridiancurve aus lauter kleinen Kreisbogen zusammensetzen. Offenbar versagt das Verfahren in der Nähe des Scheitels $t = z = 0$, sodass die Construction des Krümmungs-

1) W. Thomson (Lord Kelvin), Constitution of Matter. London. p. 32. 1889. Eine bemerkenswerthe Vereinfachung des Constructionsverfahrens in technischer Beziehung hat C. V. Boys, Phil. Mag. (5), 36. p. 75. 1893, angegeben.

radius μ aus gegebenen T und a^2 erheblich ungenau wird. Ich habe diese Schwierigkeit in der Weise umgangen, dass ich mit einem bestimmten μ vom Scheitel aus die Zeichnung begann und zunächst die zu einander gehörigen Werthe von t , z , φ und ν nach den auf p. 243 entwickelten Formeln (21) berechnete, bis t zur genauen Zeichnung von ν nicht mehr zu klein blieb, worauf dann das geschilderte Constructionsverfahren einsetzte. Zugleich entgeht man auf diese Weise der Gefahr, auf Zweigen der Function zu construiren, die im allgemeinen keine physikalische Bedeutung besitzen.

Hiernach construirte ich hauptsächlich für $a^2 = 2000 \text{ mm}^2$ eine grössere Anzahl Curven, die Werthen von T/μ von 0,4 bis 0,9 entsprachen.

Als Beispiel theile ich eine Curve (Taf. VI A) mit, die für $a^2 = 2000 \text{ mm}^2$, $\mu = 150 \text{ mm}$ construiert ist, und die $T = 74,1 \text{ mm}$ und die Capillarrhöhe zwischen Kuppe und grösstem Radius zu $42,1 \text{ mm}$ ergibt¹⁾.

Eine spätere Prüfung der geometrisch gewonnenen Resultate nach den Tabellen von Bashforth und Adams stellte der Genauigkeit der Zeichnungen ein überaus günstiges Zeugniß aus, womit zugleich eine *Controlle der Tabellen* selbst gegeben war. Es lieferten z. B. drei Constructionen die Werthepaare

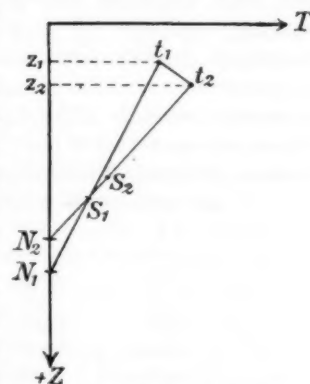


Fig. 2.

μ	T
110 mm	63,9 mm
140	72,3
150	74,1

wonach sich umgekehrt aus den Tabellen $a^2 = 1995$, bez. 2031,

1) Für ein beliebiges anderes a^2 würden diese Längen mit $\sqrt{a^2/2000}$ zu multipliciren sein.

bez. 1976, also im Mittel zu 2000,7 berechnet, während $a^2 = 2000$ den Constructionen zu Grunde gelegt war.

Die so gefundenen Werthepaare T und μ wurden durch folgende, auf ein allgemeines a^2 reducirte und nach diesem aufgelöste Interpolationsformel approximirt:

$$(25) \quad a^2 = \frac{T^3}{k(x)(\mu - T)},$$

worin

$$(26) \quad k(x) = 2,124 + 1,0178x + \frac{1}{8}\sqrt{1 - 16(x - \frac{2}{3})^2}$$

$$\text{und} \quad x = \frac{T}{\mu}.$$

Sie stellt eigentlich zwei Formeln dar, da sie mit der Bedingung verknüpft ist, dass die Wurzel im Nenner mit dem Argument ihr Vorzeichen umkehrt. Die Formel gestattet, aus Kuppenkrümmungsradius μ und Tropfenradius T für alle Capillardepression zeigenden Flüssigkeiten ($0 < x < 1$) die specifische Cohäsion mit einer über 1 Proc. hinausgehenden Genauigkeit zu berechnen. Folgende Zusammenstellung giebt einen Beleg hierfür.

T	μ	a_I^2	a_{II}^2
4,225	5,944	14,80	14,80
4,229	6,185	13,14	13,12
4,227	6,005	14,37	14,35
4,200	6,350	11,95	11,90
4,213	6,408	11,68	11,69
4,068	5,890	12,53	12,53
4,087	5,168	20,99	20,90

Die Werthe von a_I^2 sind nach den Tabellen von Bashforth und Adams, die Werthe unter a_{II}^2 nach obiger Interpolationsformel (25) berechnet.¹⁾

Es erübrigt noch, die Berechnung des in obige theoretische Formeln eingehenden Normalenwinkels ϵ nachzutragen. Er ergibt sich aus der Bedingung, dass der Grenzstrahl des Objects vom Tropfen aus nach dem in der Entfernung e von der Tropfenoberfläche befindlichen ersten Hauptpunkt des Ophthalmometerobjectivs unter einem gewissen Winkel ζ gegen die optische

1) Mit dem Rechenschieber berechnet, der auch bei der Berechnung der Constructionen vorzügliche Dienste leistete.

Axe des *Ophthalmometers* reflectirt wird. Die Brechung in der Kohlensäure kann vernachlässigt werden, da deren Brechungsindex sich für 200° C. und 750 mm Druck zu etwa 1,00005 berechnet, desgleichen die minimale Bildverschiebung in der dünnen Glasplatte. Dann gilt, wie leicht ersichtlich,

$$\beta = \zeta + 2\varepsilon,$$

wenn unter β der spitze Winkel verstanden wird, den der einfallende Grenzstrahl mit der Verticalen bildet. β und ζ ergeben sich aus

$$\frac{O - t}{d} = \operatorname{tg} \beta$$

$$t/e = \operatorname{tg} \zeta;$$

d bezeichnet die Distanz des reflectirenden Tropfenelements vom Object 20.

A. König (l. c.) setzt lediglich $\varepsilon = \beta/2$. Dies giebt einen merklichen Fehler. Der Winkel ζ ist zwar bei ophthalmometrischen Messungen infolge der grossen Objectdistanz erheblich kleiner als bei mikroskopischen Messungen und kann auch bei der Bestimmung der Bildgrösse ausser acht bleiben. Bei der Berechnung des Winkels ε darf man jedoch die 2' des Winkels ζ nicht neben den 4—5° des Winkels β streichen.

Hrn. A. König gebührt das Verdienst, in seiner citirten Arbeit auf das Eintreten eines *Bildminimums* bei dieser Versuchsanordnung hingewiesen zu haben. Sein analytischer Beweis lässt sich auf Grund unserer genaueren Formeln ev. mit Hülfe der obigen Interpolationsformel leicht umändern, um zu zeigen, dass mit einem Minimum des Tropfenradius ein Minimum der Kuppenkrümmung zusammenfällt. Da die betreffende Rechnung aber im wesentlichen nichts Neues giebt, so kann sie hier übergangen werden.

III. Experimente.

§ 5. Beobachtungen.

a) Quecksilber.

Die Beobachtungen erstreckten sich zunächst auf *Quecksilber*, um hieran die Genauigkeit der angewandten Methode zu erproben und auch um dessen Capillarconstanten neu zu

bestimmen. Das benutzte Hg war kurz vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt und im Vacuum destillirt.

Zunächst wurde auf den Einfluss der *Distanz* des Objects vom Tropfen bei gleichem Object und gleicher Oeffnung des kreisförmigen, scharfrandigen Diaphragmas geachtet, aus welchem der Tropfen herausgepresst wurde. Bezüglich der Grösse der Entfernung d ergab sich mit Rücksicht auf die angewandten Diaphragmen eine solche von 700—800 mm als am geeignetsten. Für die Feinheit der Methode war von erheblichem Interesse das Resultat, dass noch bei Aenderung der Distanz um ca. 5 mm, also um etwa 6 pro mille eine Aenderung der Bildgrösse in dem Maasse erfolgte, dass die daraus zu berechnenden Längen in der richtigen Weise variirten. Aus folgender Tabelle

d	$2t$	ε	$\nu = t/\sin \varepsilon$
829,5	0,6712	2° 24,1'	8,007
800,2	0,6920	2 29 $\frac{1}{3}$	7,968
785,1	0,7008	2 37 $\frac{1}{4}$	7,917

in welcher d die Objectdistanz, $2t$ die Bildgrösse, ε den Normalenwinkel und ν die Grenznormale bezeichnen, geht hervor, dass t mit abnehmendem d langsamer wächst als $\sin \varepsilon$, sodass die Normale ν mit wachsender Bildgrösse abnimmt. Dies steht im Einklang mit dem oben (p. 245) abgeleiteten Resultat.

Des weiteren wurde das Augenmerk auf die *Diaphragmengrösse*, welche für die Grösse des zu messenden Tropfens bestimmend war, gerichtet. Bei zu kleinen Oeffnungen, unter 5—6 mm, war keine genügende Constanz mehr zu erzielen, wohl in der Hauptsache deshalb, weil das Bild zur genaueren Messung zu klein wurde. Waren die Oeffnungen grösser als etwa 12 mm, so war es schwierig, die Oberfläche ruhig zu erhalten, auch wäre bei so grossen Tropfen unnöthig viel Material verbraucht worden. Es wurden daher solche von 8—9 mm Durchmesser gewählt, denen auch A. König und G. Meyer den Vorzug gegeben haben.

Die mit einer Reihe verschiedener Diaphragmen gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Quecksilbertropfen. 16° C.

Nr.	Durchmesser 2 T mm	Krümmungs- radius μ mm	Specifische Cohäsion a ² mm ²
1	7,998	7,450 ₉	6,691 ₀
2	8,094	7,653 ₇	6,680 ₁
3	8,235	7,900 ₂	6,741 ₀
4	8,330	8,094 ₃	6,698 ₅
5	8,485	8,429 ₆	6,686 ₂ (CO ₂)
6	8,636	8,777 ₈	6,665 ₃
7	8,730	8,942 ₂	6,721 ₁
8	8,803	9,123 ₁	6,702 ₀

Mittel 6,698₂

Die Beobachtungen sind bis auf Nr. 5, die unter CO₂ angestellt wurde, in gewöhnlicher Atmosphäre angestellt. Aus der merklichen Constanz von a² ergibt sich ein günstiges Urtheil über die Beobachtungsmethode. Aus der Unregelmässigkeit der Abweichungen vom Mittelwerthe, die im Maximum 0,0428 betragen, geht die *Unabhängigkeit der Resultate von der Diaphragmengrösse* hervor. Des weiteren bestätigt sich die Ansicht von der Geringfügigkeit des Einflusses des gasförmigen Mediums, in dem die Bildung der metallischen Tropfen vor sich geht.

Es ist von Interesse, den Anschluss der oben (p. 247) mitgetheilten *geometrischen Construction* an diese Tabelle zu constatiren. Rechnet man die Constructionswerthe

$$\mu = 150 \text{ mm}$$

$$2 T = 148,2 \text{ ,,}$$

für a² = 2000 mm² auf a² = 6,698₂ mm² durch Multiplication mit dem Factor $\sqrt{6,6892/2000}$ um, so findet sich

$$\mu = 8,681 \text{ mm,}$$

$$2 T = 8,577 \text{ ,, ;}$$

diese geometrisch gefundenen Werthe fallen vortrefflich zwischen die unter Nr. 5 und Nr. 6 verzeichneten experimentell gefundenen Werthe.

Schliesslich mögen von der mit Nr. 4 bezeichneten Beobachtung *die sämtlichen beobachteten und berechneten Daten* unter Beibehaltung der bisher gewählten Bezeichnungsweise gegeben werden.

Beobachtet	16° C.
$2 T = 8,330 \text{ mm}$	
$d = 829,5 \text{ „}$	$2 \varphi = 19,86^\circ$ (Drehwinkel am Ophthalmometer),
$2 O = 140,1 \text{ „}$	Mittelwerth aus 21 Einstellungen,
$e = 610 \text{ „}$	die im Maximum um $0,12^\circ$ variirten.

Daraus berechnen sich:

$$t = 0,3356 \text{ mm}, \quad \beta = 4^\circ 48,24' \text{ mm}, \quad \zeta = 1,89^\circ, \\ \varepsilon = 2^\circ 23,17' \text{ mm}, \quad \nu = 8,0604 \text{ mm};$$

hieraus in erster Annäherung:

$$(a^2) = 6,748_3 \text{ mm}^2.$$

und in zweiter Annäherung:

$$\mu = 8,0943 \text{ mm}, \\ \alpha_{16}^2 = 6,6985 \text{ mm}^2.$$

Wird das spezifische Gewicht σ von Hg bei $16^\circ = 13,557$ gesetzt, berechnet aus $\sigma = \sigma_0 / 1 + \alpha t$, für $\sigma_0 = 13,596$, $\alpha = 0,0_318018$, $t = 16$, so wird die *Oberflächenspannung* des Quecksilbers bei 16° C.:

$$\alpha_{16} = \frac{a^2 \cdot \sigma}{2} = 45,4_0 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}.$$

Die Capillarconstanten des Quecksilbers sind oft Gegenstand der Beobachtung gewesen. Die erhaltenen Resultate gingen aber weit auseinander, sodass es den Anschein gewann, als ob die Oberflächenspannung des Hg überhaupt nicht sicher bestimmbar wäre; die Hauptfehler früherer Bestimmungen lagen indessen entweder in der minder zuverlässigen Beobachtungsmethode, oder wenn diese einigermaassen einwandfrei war, in der unrichtigen Berechnung der Beobachtungsdaten. Für ersteres ist charakteristisch die mühevollen Arbeit von Bashforth, der an Tausenden von Tropfen Coordinaten maass. Wenn man aber seine Angabe liest, dass während der Messung dieselben Tropfen nicht bloß minutenlang, sondern bis zu „146 hours in position“ benutzt wurden, so begreift man, wie er zu dem viel zu niedrigen Werthe

$\alpha = \text{ca. } 32 \text{ mg/mm}$ gelangt ist. Den Einfluss der Berechnungsmethode dagegen, vor allem der unbrauchbaren Poisson'schen Formel, ersieht man aus den Daten von Quincke, A. König und G. Meyer. Letzterer berechnete hiernach $\alpha = 57,2$ während nach einer Umrechnung von Th. Lohnstein¹⁾ $\alpha = 43,68$ folgt.

Folgende Zusammenstellung ergibt, dass der hier für α gefundene Zahlwerth vorzüglich in den Rahmen, der von anderer Seite nach verschiedenen Methoden gefundenen Werthe hineinpasst.

	α	α^2	
1786. Laplace	44,07	6,5	Méc. cél. Suppl. au X livre p. 56.
1832. Poisson	44,2	6,526	Nouv. théorie de l'act. cap. p. 219.
1857. Desains	45,47	6,714	Ann. chim. phys. (3). 51 p. 436.
1885. Magie	45,82	6,764	Wied. Ann. 28. p. 435.
1887. Sieg	44,53		Diss. Berlin, p. 23.
1892. M. Cantor	45,89		Wied. Ann. 47. p. 415.
1894. G. Meyer	43,68	6,447	Wied. Ann. 54. p. 415.
1895. Verfasser	45,40	6,698.	

Eine weitere Anzahl von Beobachtungen wurde angestellt, um den Einfluss der Temperatur auf die spezifische Cohäsion des Hg festzustellen.

Zunächst wurden Temperaturen zwischen 70° und 80° benutzt. Hier ergaben sich nicht so constante Werthe, wie bei Zimmertemperatur; möglicherweise waren Spuren von Wasserdampf zugegen. Leider wurde in diesem Falle keine CO_2 angewandt, was vielleicht befriedigendere Resultate ergeben hätte. Beobachtet wurde mit drei verschiedenen Diaphragmen. An den bei 16° gemessenen Durchmessern $2 T_{16}$ wurde hier, wie später immer, mit Rücksicht auf die Ausdehnung durch die höhere Temperatur θ eine kleine Correction angebracht; in Rechnung gezogen wurde

$$T_\theta = T_{16} (1 + (\theta - 16) \alpha),$$

und für α der mittlere lineare Ausdehnungscoefficient von Stahl 0,01189 (nach Fizeau) gesetzt. Es ergab sich für α^2 bei 75°C. :

$$6,502, \quad 6,639, \quad 6,5306.$$

1) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1070. 1894.

Immerhin ist das Mittel

$$a_{75}^2 = 6,55,$$

wohl bis auf 1 Proc. noch richtig. Setzt man für die Dichte des Hg bei 75° $\sigma_{75} = 13,427$, so ist die Oberflächenspannung

$$a_{75} = 44,0.$$

M. Cantor (l. c.) fand $a_{35} = 44,17$.

Erheblich besser gelangen die Beobachtungen bei noch höheren Temperaturen unter Anwendung von CO₂. Es wurden gefunden

Θ	T_{Θ}	μ
136,8	4,1707	8,2143
157,6	4,1713	8,2481

Hieraus folgt

Θ	a^2	a	σ
136,8	6,5592	43,513	13,367
157,6	6,5210	43,093	13,213

worin die Dichten σ aus den Tabellen von Landolt und Börnstein, 2. Aufl. 1894, p. 41 berechnet sind.

Sichere Beobachtungen bei noch höheren Temperaturen wurden durch die lebhaftete *Verdampfung* des Hg unmöglich gemacht, infolge deren sich alsbald das Glas im Deckel des Erhitzungskastens mit einer undurchsichtigen Hg-Schicht belegte.

Aus den Daten ergibt sich eine Abnahme der specifischen Cohäsion und der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur. Beide lassen sich nach Berechnung der Temperaturcoefficienten darstellen durch

$$a_{\Theta} = 46,29 (1 - 0,000351 \tau),$$

$$a_{\Theta}^2 = 6,767 (1 - 0,000185 \tau), \text{ wo } \tau = \Theta + 39.$$

Die Formeln sind hier, wie im Folgenden, absichtlich auf den Schmelzpunkt bezogen und nicht, wie es für Hg vielleicht nahe gelegen hätte, auf 0° C.; 46,29 stellt also die Oberflächenspannung des flüssigen Hg in mg/mm bei seinem Schmelzpunkt dar. Die directe Messung in grösster Nähe des Schmelzpunktes erschien wegen der zunehmenden Zähigkeit unthunlich.

b) Zinn.

Das benutzte Zinn war als chemisch rein bezogen worden. Eine spätere Analyse eines Theiles desselben, der mit Wismuth legirt worden war, ergab keine quantitativ nachweisbaren Verunreinigungen. Die Beobachtungen fanden hier wie später immer unter Anwendung von Kohlensäure statt. Die Einstellungen liessen sich beim Zinn relativ leichter bewerkstelligen, als beim Quecksilber, weil infolge der erheblich grösseren, fast dreifachen Cohäsion die Oberfläche ruhiger blieb. Versuche, in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes zu messen, scheiterten auch hier aus dem oben angegebenen Grunde. Es wurden verschiedene Diaphragmen angewandt, zumal da die erheblich kleinere Bildgrösse die Benutzung grösserer Tropfen angemessen erscheinen liess. Im übrigen war auch beim Zinn kein Einfluss der Tropfengrösse zu erkennen. Es wurde gefunden:

Temp.	277°	290°	432°
Zahl der Tropfen	28	28	25
T	4,807	4,927	5,018 mm
μ	6,932	7,231	7,469 "
a^2	17,72	17,66	17,58 mm ²

Als Temperaturen und Tropfenhalbmesser T sind gleich die corrigirten Werthe angegeben. Die Oberflächenspannung α wurde berechnet unter Benutzung der von G. Vicentini und D. Omodei¹⁾ angegebenen Dichten σ und Ausdehnungscoefficienten α flüssiger Metalle.

Temp.	277°	290°	432°
σ	6,947	6,937	6,824
α	61,56	61,26	59,99

Ferner gelang es noch, bei der relativ hohen Temperatur von 513° einen Satz von Messungen der Capillaritätsconstante

1) Atti della R. Acc. di Torino. 23. p. 38—43. 1887. Referat Beibl. Ann. Phys. 12. p. 177. 1888. In demselben sind durch einen Druckfehler die Ausdehnungscoefficienten für die flüssigen und für die festen Metalle vertauscht.

des Zinnes zu machen. Es wird von Interesse sein, auch hier die sämtlichen Daten zusammen zu stellen.

Temp. 513°.

Beobachtet:	Berechnet:
$d = 709,45 \text{ mm}$	$t = 0,3235 \text{ mm}$
$e' = 513,8 \text{ „}$	$\beta = 5^\circ 36,84' \text{ „}$
$2 O = 140,10 \text{ „}$	$\zeta = 2,17' \text{ „}$
$T_{513} = 4,655 \text{ „}$	$\varepsilon = 2^\circ 47,34' \text{ „}$
$2 q = 19,72^\circ$	$\nu = 6,6486 \text{ „}$
(Mittel aus 17 Tropfen),	$(a^2) = 17,188 \text{ in 1. Annäherung}$
grösste Schwankung: 0,18°.	$\mu = 6,6586 \text{ mm}$
	$\sigma_{513}^2 = 17,026 \text{ 2. Annäherung}$
	$\sigma_{513} = 6,7594 \text{ mm}$
	$\alpha_{513} = 57,54 \text{ „}$

Die Oberflächenspannung des Zinnes bei der Schmelztemperatur ca. 226° berechnet sich zu 62,43 mg/mm. Der Einfluss der Temperatur lässt sich darstellen durch

$$\alpha_\theta = 62,43 (1 - 0,000 272 \tau),$$

$$\alpha_\theta^2 = 17,87 (1 - 0,000 164 \tau), \quad \tau = \theta - 226.$$

Noch höhere Temperaturen zu wählen als ca. 500°, wurde nicht versucht, da vorausszusehen war, dass *infolge der eintretenden Rothgluth kein deutliches Spiegelbild* mehr zu erhalten sei.

c) Wismuth.

Die Beobachtungen am flüssigen Bi liessen sich gleichfalls ohne besondere Schwierigkeiten anstellen. Nur war die Oberfläche merklich empfindlicher gegen Erschütterungen, was im Verein mit der flachen Tropfenform von vornherein auf eine erheblich geringere spezifische Cohäsion als beim Zinn hindeutete. Es wurde beobachtet bei den Temperaturen 346° und 511°. Die vollständigen Daten für die erstere sind:

Temp. 346°.

Beobachtet:	Berechnet:
$2 O = 140,1 \text{ mm}$	$t = 0,32613$
$d = 703 \text{ „}$	$\beta = 5^\circ 39,85' \text{ „}$
$2 T_{346} = 8,0613 \text{ „}$	$\zeta = 2,18' \text{ „}$
$e = 513,8 \text{ „}$	$\varepsilon = 2^\circ 48,83' \text{ „}$
$2 q = 19,89^\circ \text{ ungleichs.}$	$\nu = 6,6434$
(Mittel aus 11 Einstellungen,	$(a^2) = 8,7405$
die im Maximum um 0,19°	$\mu = 6,664$
differirten).	$a^2 = 8,678.$

Da die Dichte des flüssigen Bi bei 271° nach Vicentini und Omodei (l. c.) $\sigma_{271} = 10,004$ und der mittlere cubische Ausdehnungscoefficient gleich $0,0,120$ ist, so berechnet sich die Oberflächenspannung des flüssigen Bi bei 346° zu

$$\alpha_{346} = 43,017 \text{ mg/mm.}$$

Bei 511° wurde gefunden

$$T_{511} = 4,073_{\text{g}} \text{ mm, } \mu = 6,858 \text{ mm;}$$

hieraus folgt

$$\alpha_{511}^2 = 8,508_{\text{g}} \text{ mm}^2,$$

und wenn $\sigma_{511} = 9,716$ gesetzt wird:

$$\alpha_{511} = 41,336 \text{ mg/mm.}$$

Da der Schmelzpunkt des Bi zwischen 260° und 271° unsicher ist und ferner der Ausdehnungscoefficient¹⁾ in diesem Intervall selbst dem Vorzeichen nach noch nicht sicher bestimmt ist, so sind die Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten des Bi auf 271° berechnet. Danach ergibt sich aus obigem

$$\alpha_{271} = 43,78,$$

$$\alpha_{271}^2 = 8,755,$$

$$-\frac{d\alpha}{\alpha_{271} d\Theta} = 0,0,233,$$

$$-\frac{d\alpha^2}{\alpha_{271}^2 d\Theta} = 0,0,117.$$

d) Blei.

Das benutzte Blei war als absolut chemisch rein von Th. Schuchardt in Görlitz bezogen. Unter allen benutzten Metallen bereitete das Blei bei der Einstellung auf das Bildminimum die grössten Schwierigkeiten. Es hängt dies vermuthlich mit dessen grosser inneren Reibung nahe zusammen. Die Abweichungen der Ablesungen am Ophthalmometer gingen bis zu 3—4 Nonienstrichen. Die Resultate besitzen daher nicht die Genauigkeit, wie sie bei den anderen Metallen erreicht werden konnte. Die Messungen fanden bei 389° und bei 498° statt. Es ergab sich

1) Lüdeking, Wied. Ann. **34**. p. 21. 1888 und dagegen Vicentini und Omodei, Rendic. Acc. Lincei **6**. 1890.

Θ	T	μ	a^2	σ	α	
389°	4,0807	6,367 ₄	9,678 ₂	10,54 ₃	51,02 ₁	16 Tropfen
498	4,0859	6,480 ₄	9,498 ₄	10,39 ₅	49,36 ₉	21 „

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der specifischen Cohäsion von der Temperatur lässt sich hiernach darstellen durch

$$\alpha_{\Theta} = 51,94(1 - 0,0,287 \tau),$$

$$a_{\Theta}^2 = 9,778(1 - 0,0,166 \tau), \text{ wo } \tau = \Theta - 325^{\circ}.$$

e) Cadmium.

Die Beobachtungen am flüssigen Cd gestalteten sich relativ leicht, da sich die stark gekrümmte Oberfläche der Tropfen infolge der sehr grossen specifischen Cohäsion recht ruhig verhielt. Bei einem Beobachtungssatz wurde absichtlich ein grösseres Diaphragma gewählt, um nicht gar zu kleine Bildgrössen zu erhalten. Es ergab sich

Θ	T	μ	a^2	σ	α	
365°	4,087	5,168 ₃	20,99 ₁	7,925 ₂	83,18	21 Tropfen
431	4,570 ₉	6,120 ₃	20,63 ₃	7,835 ₆	80,83 ₅	18 „

Da bei höheren Temperaturen das Cd zu lebhaft verdampfte, musste darauf verzichtet werden, auch bei 500° zu beobachten, was im Interesse der Berechnung der Temperaturcoefficienten wünschenswerth gewesen wäre. Immerhin mag die nach obigen Daten berechnete Abhängigkeit von der Temperatur angegeben werden, wenngleich die betreffenden Werte noch erheblich unsicher sein mögen. Sie stellt sich dar durch

$$\alpha_{\Theta} = 84,85(1 - 0,0,419 \tau),$$

$$a_{\Theta}^2 = 21,24_{\theta}(1 - 0,0,255 \tau), \text{ wo } \tau = \Theta - 318.$$

f) Zinn-Wismuth-Legierungen.

Von theoretischem Interesse ist die Frage nach den *Capillaritätsconstanten der Legierungen*. Es wurde daher auf solche die Untersuchung ausgedehnt und hierbei den Sn-Bi-Legierungen der Vorzug gegeben, weil sie niedrigen Schmelzpunkt mit grosser Differenz der specifischen Cohäsionen der Compo-

nenten vereinigen. Zudem lassen sich Sn und Bi in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Abgewogene Menge in g	Gewichtsprocente Bi	Grammatome	Θ	T	μ	a^2
247 Sn 61,75 Bi	20	ca. Sn ₇ Bi	225 339	4,261 4,424	5,943 ₇ 6,339 ₁	15,49 ₈ 15,30 ₆
130,2 Sn 78,2 Bi	37,5	ca. Sn ₃ Bi	266 407	4,227 4,234 ₂	6,005 ₂ 6,052 ₉	14,36 ₈ 14,12 ₃
122,15 Sn 108 Bi	46,9	ca. Sn ₂ Bi	175 296	4,678 ₂ 4,228 ₅	7,324 ₆ 6,185 ₃	13,34 13,13 ₆
100,35 Sn 171,0 Bi	63	ca. SnBi	242 373	4,227 4,212 ₄	6,388 ₈ 6,404 ₉	11,95 ₃ 11,68 ₁
58,75 Sn 240 Bi	80,3	ca. SnBi ₂	281 417	4,182 ₁ 4,219 ₄	6,582 ₀ 6,749 ₃	10,51 ₄ 10,28 ₂

Die specifischen Cohäsionen der Sn-Bi-Legirungen liegen hiernach zwischen denen ihrer Componenten. Es ergibt sich specieller eine Abnahme der Cohäsion des Zinnes mit steigendem Zusatz von Wismuth, bez. eine Zunahme der Cohäsion des Wismuths mit steigendem Zusatz von Zinn. Zu einer Gesetzmässigkeit gelangt man, wenn die obigen Daten für a^2 , die ganz verschiedenen Temperaturen entsprechen, bei jeder Legirung für den ihr zukommenden Schmelzpunkt berechnet werden.

Diese Berechnung ergibt das Resultat, dass sich die specifischen Cohäsionen der Sn-Bi-Legirungen als lineare Functionen der Cohäsionen ihrer Componenten darstellen lassen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, fallen die Abweichungen zwischen den aus den Beobachtungen extrapolierten Werthen a^2 und den aus dem linearen Ansatz

$$a_k^2 = \frac{m_1 a_1^2 + m_2 a_2^2}{m_1 + m_2}$$

berechneten, worin unter m_1 , m_2 die Massen der beiden zusammen tretenden Componenten verstanden sind, durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit.

% Bi	ϑ	α^2	$\alpha \frac{1}{K}$	Temperatur- coefficient
20	ca. 195	15,9	16,0	0,0,108
37,5	„ 140	14,6	14,5	0,0,119
46,9	„ 140	13,4	13,6	0,0,126
63	„ 140	12,2 ₅	12,1	0,0,169
80,3	„ 225	10,6	10,6	0,0,161

Hierzu kommt die Unsicherheit der Schmelzpunktsbestimmungen, die noch dadurch vergrößert wird, dass infolge der

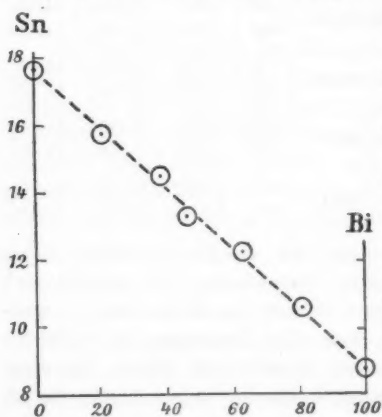


Fig. 3.

Saigerung beim Abkühlen bekanntlich mehrere Erstarrungspunkte¹⁾ auftreten. Nur oberhalb ihres höchsten Erstarrungspunktes wird die Legierung im flüssigen Zustande stabil sein. Da ferner bei einem unterschiedlichen Verhalten von Erstarrungs- und Schmelzpunkt der erstere als unterer Grenzpunkt der flüssigen Phase bei gleichem Druck den Vorzug als Vergleichstemperatur verdient, so wurden für

diesen die obigen Werthe α^2 berechnet. Mit Rücksicht auf die relative Kleinheit der Temperaturcoefficienten beeinflusst jedoch eine Unsicherheit des Werthes von ϑ selbst um 10^0 noch nicht die Zehntel in den Werthen der specifischen Cohäsion.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung dieser Legierungen wäre eine Kenntniss ihrer Dichten nothwendig gewesen. Die Daten hierüber sind aber vorläufig noch unvollständig. Zur exacten Bestimmung der Dichten und der Ausdehnungscoefficienten der Sn-Bi-Legierungen hätte es einer nicht im Plane dieser Arbeit liegenden grösseren Experimentalunter-

1) Rudberg, Pogg. Ann. 18. p. 240. 1830.

suchung bedurft, von der hier um so eher abgesehen werden konnte, als die Gesetzmässigkeit in den Capillaritätsconstanten dieser Legirungen bereits in den Werthen ihrer specifischen Cohäsion hervorgetreten war. —

Es mag jedoch die Gelegenheit benutzt werden, die bisherigen Angaben über den *Volumensprung der Sn-Bi-Legirungen* beim Schmelzpunkt richtig zu stellen. Nach A. Matthiessen¹⁾ „ziehen sich dieselben beim *Abkühlen* sehr stark zusammen und zwar in dem Grade, dass das noch im Innern flüssige Metall durch die äussere Kruste hindurchbricht, grössere oder kleinere Kugeln bildend“. Diese Erklärung des leicht zu beobachtenden Phänomens dürfte kaum das Richtige treffen. Berücksichtigt man die plötzliche, 3,13 Proc. betragende²⁾ Ausdehnung des reinen Bi beim Erstarren, so lässt sich einsehen, dass die Bi-reicheren Legirungen ebenfalls eine Ausdehnung, nicht eine Contraction aufweisen werden, wie solches auch bei den Pb-Legirungen des Bi constatirt³⁾ ist. *Das Hindurchbrechen der zuletzt erstarrenden Flüssigkeitsmenge durch die bereits fest gewordene Oberfläche erklärt sich demnach ungezwungener durch die Ausdehnung beim Erstarren als durch die Contraction bei der Abkühlung.* Da sich das Zinn beim Erstarren dagegen (um 2,8 Proc. nach M. Toepler, l. c.) contrahirt, so muss bei den mehr Sn-haltigen Gliedern der Legirungsreihe Sn-Bi die Contraction des Sn die Ausdehnung des Bi in dem mechanischen Gemenge — denn anderes stellt diese Legirung vermuthlich nicht dar — stärker compensiren, sich also Contraction zeigen. Man erkennt dies beim Erstarren in einem festen Gefäss, z. B. in einem Stahlcylinder, an der Trichterbildung in der Mitte des Gefässes.

§ 6. Folgerungen.

Die gefundenen Werthe der Capillaritätsconstanten der fünf untersuchten geschmolzenen Metalle sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Darin bezeichnet ϑ die Schmelztemperatur, σ die Dichte des geschmolzenen Metalles, κ dessen Ausdehnungscoefficienten, α die Oberflächenspannung, γ deren

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**. p. 25. 1860.

2) M. Toepler, Wied. Ann. **53**. p. 376. 1894.

3) Vicentini u. Omodei, Beibl. Wied. Ann. **12**. p. 179. 1888.

Temperaturcoefficienten, a^2 die spezifische Cohäsion und c deren Temperaturcoefficienten. Die Metalle sind nach der Grösse der Oberflächenspannung geordnet. Die Angaben beziehen sich sämmtlich auf die Nähe der Schmelztemperatur.

	ϑ	σ	α	$\alpha \left[\frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right]$	γ	$a^2 (\text{mm}^2)$	c
Cd	312	7,989	0,0,170	84,85	0,0,419	21,25	0,0,255
Sn	226	6,988	0,0,144	62,43	0,0,272	17,87	0,0,164
Pb	325	10,645	0,0,129	51,94	0,0,287	9,778	0,0,166
Hg	-39	13,69	0,0,179	46,29	0,0,351	6,767	0,0,185
Bi	264	10,004	0,0,120	43,78	0,0,233	8,755	0,0,117

Die Zahlen zeigen, dass zwischen Oberflächenspannung oder spezifischer Cohäsion und Schmelztemperatur und Dichte ein directer Zusammenhang nicht zu finden ist. Hg und Bi vertauschen ihre Plätze, wenn man nicht nach der Grösse der Oberflächenspannung, sondern nach der der spezifischen Cohäsion anordnet. So weit man ohne Zugrundelegung einer grösseren Zahl von untersuchten Metallen beurtheilen darf, ist der Temperaturcoefficient der spezifischen Cohäsion *annähernd* gleich dem Ausdehnungscoefficienten. Die stärkste Abnahme der beiden Capillarconstanten mit steigender Temperatur zeigt das Cadmium, das auch unter diesen fünf Metallen den grössten Werth der Constanten besitzt. Die schwächste Abnahme zeigt Bi, das den kleinsten Werth der Oberflächenspannung, aber nicht den kleinsten Werth der spezifischen Cohäsion besitzt.

Von Interesse ist ein Vergleich mit den von Quincke (l. c.) aus dem Tropfengewichte gefundenen Werthen:

	Oberflächenspannung		spezifische Cohäsion	
	Verfasser	Quincke	Verfasser	Quincke
Cd	84,85	70,65	21,25	17,7
Sn	62,43	59,85	17,87	17,1
Pb	51,94	45,66	9,78	8,6
Bi	43,78	38,98	8,76	7,8

Die Zahlwerthe für Hg sind kaum vergleichbar, da die von Quincke aus dem Tropfengewicht gefundenen Werthe von α zwischen 57,06 und 40,42 schwanken. Es ist ferner zu bemerken, dass unter α^2 nicht die von Quincke angegebenen Werthe angeführt sind. Dieselben sind vielmehr unter Benutzung der neueren Bestimmungen der Dichten von Vicentini und Omodei aus den Quincke'schen Daten der Oberflächenspannung berechnet.

Es zeigt sich, dass die von Quincke aus dem Gewicht abschmelzender Tropfen gefundenen Capillaritätsconstanten der Größenordnung nach mit unseren Werthen übereinstimmen, im übrigen aber durchweg merklich kleiner gefunden sind, womit sich die zu Eingang dieser Arbeit (p. 236) ausgesprochene Vermuthung bestätigt. In der Methode der abfallenden Tropfen steckt also ein systematischer Fehler, der erst bei einer weiteren Ausbildung der Theorie, die vor allem die Geschwindigkeit der Tropfenbildung berücksichtigt, in Rechnung gezogen werden kann.

Quincke knüpft an seine immerhin nur vorläufigen Resultate bekanntlich die weitgehende Folgerung, dass sich die Werthe der specifischen Cohäsion für Metalle und zum Theil auch für andere Substanzen in Gruppen von nahezu gleicher Grösse ordnen, die durch ganze Vielfache der Zahl 4,3 bedingt sind. Hierzu ist zu bemerken, dass der Werth der Constante α^2 für Hg, der sich nach den neueren Methoden (vgl. p. 253) zu 6,8—7,0 ergibt, *in diese Gruppenanordnung nicht hineinpasst*. Quincke giebt den erheblich abweichenden Werth 8,65 an. Eine gewisse Gruppenanordnung ist nicht zu verkennen, aber es ist zu bezweifeln, ob mit jenem Satze das Richtige getroffen ist.

Befremdlich ist jedoch die Deutung, die vor kurzem K. Thadeef¹⁾ der Constante dieses Satzes gegeben hat. Er sagt: „Die Constante 4,3 von Quincke dürfte nichts anderes sein, als $\alpha/2$ für Wasser, d. h. $8,79/2 = 4,39$. Und da das Wasser als Einheit der Dichte angenommen wird, so lässt sich die Constante des Satzes ungezwungen auf die des Wassers zurückführen.“ Zunächst ist es schwer einzusehen, weshalb

1) K. Thadeef, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28. p. 195. 1895.

gerade die Hälfte der Oberflächenspannung des Wassers, oder dessen Dichte gleich Eins gesetzt, der vierte Theil von dessen Cohäsion den Proportionalitätsfactor abgeben soll; etwa weil vier Molecüle H_2O zu einem complexen Molecül Wasser zusammengetreten seien? Das würde Proportionalität zwischen Assocationsgrad und Cohäsion voraussetzen. *Ferner* ist die Oberflächenspannung des reinen Wassers nicht 8,79 nach Quincke, sondern nach den neuesten zuverlässigen Bestimmungen von P. Volkmann¹⁾ gleich 7,693 oder nach W. Ramsay²⁾ gleich 7,462 bei 0°. Der Haupteinwand gegen die obige Deutung von Thadeef stützt sich *endlich* darauf, dass eine Verfügung über die Maasseinheit der Masse, für die allerdings das Wasser zu Grunde gelegt ist, nicht auf den Zahlwerth einer Constanten Einfluss haben kann, deren Dimension, wie die der specifischen Cohäsion, das Quadrat einer Länge ist; denn für die Definition der Längeneinheit wird irgend eine physikalische Eigenschaft des Wassers nicht benutzt. —

Durch die von Roland v. Eötvös³⁾ aufgestellte Zustandsgleichung für die flüssige Phase, die ein Analogon zu der bekannten für ideale Gase gültigen bildet, hat die Bestimmung von Capillaritätsconstanten erhöhte Bedeutung gewonnen. Das Interesse, das sich hieran knüpft, beruht darauf, dass sich damit ein neues Kriterium über den Molecularzustand in flüssiger Phase darbietet. Nachdem sich durch die umfangreiche Experimentaluntersuchung von Ramsay und Shields⁴⁾ die behauptete Analogie in befriedigender Weise bestätigt hat, wird eine Berechnung des Temperaturcoefficienten k der molecularen Oberflächenenergie, der ein Urtheil über die Association zu bilden gestattet, für Metalle aus unseren Beobachtungen vielleicht nicht zu gewagt erscheinen. Freilich besitzen diese in der flüssigen Phase ein *ungleich weiteres Existenzgebiet*, als die von jenen Autoren untersuchten Flüssigkeiten. Die Berechnung liefert

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 56. p. 483. 1895.

2) W. Ramsay, Zeitschr. phys. Chem. 12. p. 471. 1891.

3) R. v. Eötvös, Wied. Ann. 27. p. 452. 1886.

4) Ramsay und Shields, Zeitschr. phys. Chem. 12. p. 493. 1893.

	k		k
Hg	0,65	Cd	1,50
Bi	0,50	Sn	0,81
Pb	0,77		

Falls man, wie erwähnt, jener theoretisch noch nicht sicher basirten Formel einerseits und der Genauigkeit der vorliegenden Messungen, besonders in der Bestimmung des Temperaturcoefficienten der specifischen Cohäsion und der Genauigkeit der von Vicentini und Omodei (l. c.) bestimmten Ausdehnungcoefficienten, von deren Differenz die Berechnung von k wesentlich abhängt, nicht zu viel zutraut, würde sich folgendes ergeben. Der Umstand, dass der Werth von k hier kleiner als 2,12, wie er von Ramsay und Shields für nicht associirte Flüssigkeiten gefunden wurde, ausfällt, würde darauf hindeuten, dass die fünf untersuchten Metalle in der flüssigen Phase und in der Nähe ihres Schmelzpunktes *sämmtlich molecular associirt sind*. Da k für Cd den grössten, für Bi den kleinsten Werth besitzt, so würde beim ersten die geringste, beim letzteren die grösste Association unter diesen fünf Metallen stattfinden. Auf eine Association des letzteren deutet auch die anormale Dichteänderung des Bi bei seinem Schmelzpunkt und oberhalb desselben.

Mit der von W. Ramsay¹⁾ und von G. Meyer²⁾ gefundenen Einatomigkeit von Sn, Cd, Pb in Hg-Lösung lassen sich diese Ergebnisse in Einklang bringen, *wenn man dem Quecksilber als Lösungsmittel für diese Metalle eine dissociirende Kraft zuschreibt*.

M. Cantor³⁾ leitet theoretisch eine Relation ab, nach der der Temperaturcoefficient der Oberflächenspannung 2,83mal so gross ist, als der cubische Ausdehnungcoefficient einer Flüssigkeit. Aus unseren Beobachtungen ergeben sich folgende Werthe für den Quotienten

1) W. Ramsay, Zeitschr. phys. Chem. 3. p. 360. 1889.

2) G. Meyer, ibid. 7. p. 484. 1891.

3) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 422. 1892.

	γ/x		γ/x
Hg	1,96	Cd	2,46
Bi	1,94	Sn	1,89
Pb	2,23		

Diese Resultate bestätigen die angenäherte Richtigkeit jener Relation, wenngleich die Frage noch offen bleibt, ob und inwiefern die gemeinhin als Ausdehnungscoefficient bezeichnete Grösse ein Maass für die Veränderung der oberflächlichen Molecüldistanz, die eigentlich in die Rechnung eingeht, bildet.

Man hat auch numerische Beziehungen der Capillaritätsconstanten zu einer Reihe anderer physikalischen Constanten aufgestellt, zu der specifischen Wärme, der Dampfspannung, der Compressibilität und anderem. Leider ermangelt es bis jetzt zu sehr der experimentellen Untersuchung solcher Eigenschaften flüssiger Metalle, um hiernach ausgiebige Vergleiche anstellen zu können.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. W. Voigt, für die Anregung zu dieser Arbeit und die bereitwillige Ueberlassung der nothwendigen Hilfsmittel meinen besten Dank auszudrücken.

Göttingen, physikal. Inst., Nov. 1896.

**3. Moderne Kritik der Messungen
der Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten und
die specifische Cohäsion geschmolzener Metalle;
von G. Quincke.**

1.

Im Jahre 1877 habe ich¹⁾ die Oberflächenspannung von Wasser und wässerigen Salzlösungen mit Steighöhen in Capillarröhren und mit der Höhe flacher Luftblasen gemessen. Mit der ersten Methode fand ich kleinere Werthe als mit der letzteren. Diese Verschiedenheit war erklärt, wenn der Randwinkel von Wasser und wässerigen Salzlösungen in Glasröhren nicht 0° , sondern 20 bis 30° ist, wie ich ihn aus Höhenmessungen an flachen Luftblasen und durch directe Messungen mit dem Goniometer an flachen Tropfen auf ebenen Glasflächen gefunden hatte. Verschiedene Methoden hatten also dasselbe Resultat gegeben.

Hr. Volkmann²⁾ hat 1882 diese Messungen mit capillaren Steighöhen wiederholt und ähnliche Resultate gefunden, wie ich. Derselbe glaubt sich aber berechtigt in allen Beobachtungen den Randwinkel 0° zu setzen. In der Constanz der Steighöhen derselben Flüssigkeit in derselben Röhre bei wiederholter Beobachtung habe man überhaupt eine vollkommene Controlle über die Benetzbarkeit des Rohres.

Da Hr. Volkmann nach meiner eingehenden Entgegnung vom Jahre 1886³⁾ auch weiter an der Ansicht festhielt, dass der Randwinkel von Wasser und wässerigen Salzlösungen in Glasröhren 0° sei⁴⁾, so habe ich neue Methoden⁵⁾ angegeben, um gleichzeitig die Steighöhe und den Randwinkel in Capillarröhren zu messen und daraus die Oberflächenspannung zu berechnen.

1) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

2) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 356. 1882.

3) Quincke, Wied. Ann. 27. p. 219. 1886.

4) Volkmann, Wied. Ann. 28. p. 136. 1886.

5) Quincke, Wied. Ann. 52. p. 1. 1894.

Den Randwinkel von Wasser gegen Glas fand ich von 0° verschieden und im allgemeinen um so grösser, je längere Zeit seit Herstellung der Capillarröhren verflossen war, in Uebereinstimmung mit meinen früheren Versuchen an ebenen Glasflächen.

Mit Capillarröhren aus derselben Glassorte wurde im allgemeinen die Oberflächenspannung des Wassers bei 18° ein wenig grösser gefunden (7,746 und 7,846 mg/mm), als bei früheren Messungen und um so grösser, je grösser der Durchmesser der Capillarröhre war. Bei flachen Luftblasen und einer Wasseroberfläche in (unendlich) weiten Glasröhren hatte ich¹⁾ noch grössere Werthe gefunden (7,881 und 8,365 mg/mm).

Ich sprach dabei die Vermuthung aus, dass die Abhängigkeit der Grösse der Oberflächenspannung von der Glassorte und der Weite der Capillarröhren von Zersetzungsproducten des Glases herrühren könnte, die sich im Wasser auflösen, an der freien Wasseroberfläche ausbreiten und die Oberflächenspannung verkleinern.

Darauf hat Hr. Volkmann²⁾ mit einer Arbeit über die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern geantwortet, und an 22 Röhren aus 7 verschiedenen Glassorten die Oberflächenspannung des Wassers bei 20° 7,38 mg/mm gefunden; also einen Werth der mit meinem³⁾ 1877 bei nahezu derselben Temperatur aus capillaren Steighöhen abgeleiteten Werth 7,35 mg/mm fast genau übereinstimmt.

Weitere Messungen des Hrn. Volkmann⁴⁾ über die Steighöhe des Wassers bei verschiedener Temperatur ergaben nahezu denselben Temperaturcoefficienten für die specifische Cohäsion des Wassers (0,00 1837) wie die älteren Messungen ähnlicher Art⁵⁾ von Brunner 1847 (0,00 1868); Frankenheim 1847 (0,00 1875) und Wolf 1857 (0,00 1817), welche auch den Rand-

1) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 640. 1868; 160. p. 374. 1877.

2) Volkmann, Wied. Ann. 53. p. 653. 1894; Fortschritte der Physik für 1894. 50. p. 481.

3) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

4) Volkmann, Wied. Ann. 56. p. 483. 1895.

5) Vgl. die Zusammenstellung bei Timberg, Wied. Ann. 30. p. 561. 1887.

winkel von Wasser gegen Glas bei allen Temperaturen gleich angenommen haben.

Die Resultate beider Arbeiten des Hrn. Volkmann sind also weder neu, noch überraschend.

Wenn Hr. Volkmann meine Messungen des Randwinkels von Wasser wiederholt hätte in Glasröhren, die nach seinem „nassen“ Verfahren gereinigt worden sind, so würde er den Randwinkel auch von 0° verschieden gefunden haben.

Hr. Volkmann¹⁾ reinigt seine Glasröhren mit Kalilauge oder Salpetersäure und Nachspülen mit reinem Wasser, wie man es schon vor 50 Jahren gethan hat, während ich es vorgezogen habe reine Glasröhren vor der Glasbläserlampe zu Capillarröhren auszuziehen und direct zu verwenden.

Hr. Volkmann hebt die Glasröhren unter Wasser auf und bemerkt selbst²⁾: „Bei diesem Verfahren ist die ganze innere Röhrenwandung durch eine dünne Wasserschicht bedeckt, und es kommt bisweilen vor, dass flossartige Gebilde, vielleicht von der Grössenordnung 1 qmm längs der fest an der Röhrenwandung haftenden Wasserschicht langsam nach unten, also auf die Oberfläche des Meniscus abfliessen. Man kann diesen Vorgang durch das Beobachtungsmikroskop deutlich verfolgen. In dem Augenblick, in dem die Oberfläche des Meniscus erreicht wird, tritt insbesondere bei engeren Röhren ein deutliches Ansteigen der Flüssigkeitssäule, etwa von der Grössenordnung $\frac{1}{10}$ mm ein, welches nach einigen Minuten wieder vollständig zurückgeht.“ Hr. Volkmann erklärt diese Erscheinung durch momentane Abkühlung der Flüssigkeitskuppe, da die an der Röhrenwand haftende Wasserschicht durch Verdunstung abgekühlt sei.

Diese Erklärung ist unhaltbar, wenn man bedenkt, dass das Wasser in der engen Capillarröhre nur sehr langsam verdampft. In der That nimmt das Volumen eines Wasserfadens in einer Capillarröhre nur sehr langsam durch Verdunstung ab.

Ich habe das „nasse“ Verfahren des Hrn. Volkmann seit 40 Jahren vielfach benutzt, 1861 ausführlich beschrieben³⁾

1) Volkmann, Wied. Ann. 53. p. 643. 1894.

2) Volkmann, Wied. Ann. 56. p. 465. 1895.

3) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 519. 1861.

und schon damals gezeigt, dass Wasser bei längerer Berührung mit der Glaswand unbeweglich wird; dass es dazu neigt, sich an einzelnen Stellen anzusammeln und die Glaswand unregelmässig zu benetzen. Ich habe ferner schon damals mit electrischen Methoden¹⁾ nachgewiesen, dass die Glaswand aufgelöst und diese Glaslösung besonders an der Röhrenwand angesammelt wird. Man wird diesem aufgelösten Glas und seinen Zersetzungsproducten also auch einen Einfluss auf die capillare Steighöhe zugestehen müssen, — was Hr. Volkmann bestritt.

Die „flossartigen Gebilde“ des Hrn. Volkmann beweisen eben, dass die Röhre unvollkommen benetzt war und das von ihm beobachtete Ansteigen der Flüssigkeitskuppe in der Capillarröhre rührt davon her, dass auf kurze Zeit der Randwinkel des Wassers an der Glaswand verkleinert wurde.

Wegen dieser seit 35 Jahren bekannten Uebelstände habe ich meine Messungen an frisch vor der Glasbläserlampe gezogenen Capillarröhren angestellt, da diese nach meiner Erfahrung die reinste Oberfläche haben, in denen Wasser und wässrige Salzlösungen besonders leicht beweglich sind und den kleinsten Randwinkel zeigen.

Hr. Volkmann²⁾ betont, dass er für seine Messungen „ein mit allen technischen Hilfsmitteln ausgerüstetes modernes Institut“ zur Verfügung gehabt und den Durchmesser der Capillarröhren mit einem Objectivmikrometer gemessen habe. Er vermuthet, dass ich die Durchmesser der Capillarröhren mit einem Ocularmikrometer falsch gemessen, die Excentricität des Röhrenquerschnittes vernachlässigt, die freie Beweglichkeit der Contactlinie nicht genügend beachtet und meine Messungen zu Gunsten der grösseren Werthe ausgesucht habe. Diese Vermuthungen sind ebenso unbewiesen wie unberechtigt. Um so unberechtigter, als Hr. Volkmann mit seinen modernen Hilfsmitteln dasselbe Resultat gefunden hat, wie ich vor 20 Jahren mit meinen alten Apparaten und Methoden.

Die Verfügung über gute Messinstrumente ist kein Beweis dafür, dass bei den von Hrn. Volkmann benutzten Capillar-

1) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 521 u. 523. 1861.

2) Volkmann, Wied. Ann. 53. p. 634, 657, 658, 662 u. 656. 1894.

röhren der Randwinkel des Wassers 0° war. Seine Aufgabe wäre es gewesen, dies nachzuweisen gegenüber meinen älteren Arbeiten.

Aber den wesentlichen Punkt erwähnt Hr. Volkmann gar nicht in seinen beiden Arbeiten¹⁾, dass ich den Randwinkel von Wasser in Capillarröhren mit neuen Methoden direct gemessen, von 0° verschieden gefunden und bei der Berechnung der Oberflächenspannung aus capillaren Steighöhen berücksichtigt habe. Sogar in dem Bericht, den Hr. Volkmann über meine Arbeit in den von der physikalischen Gesellschaft in Berlin herausgegebenen Fortschritten der Physik für 1894. 50. p. 481 geschrieben hat, sind dieselben mit Still-schweigen übergangen. Eine solche Kritik eines wissenschaftlichen Gegners ist früher nicht Sitte gewesen und ich habe keine Veranlassung meine Polemik mit Hrn. Volkmann weiter fortzusetzen. Dieselbe ist für mich hiermit beendet.

2.

Den Randwinkel des Wassers habe ich in verticalen Capillarröhren bestimmt, die aussen von Wasser umgeben waren. Die Wasserkuppe wurde von unten beleuchtet, das Licht am äussersten Rande der Wasserkuppe total reflectirt, die Richtung der reflectirten Strahlen in dem Wasser ausserhalb der Capillarröhre gemessen und daraus der Randwinkel berechnet.

Hr. Lohnstein²⁾ bestreitet die Genauigkeit dieser Messmethode, „weil die Reflexion der Grenzstrahlen, die Hr. Quincke benutzt, dann in Räumen stattfindet, deren Dimensionen theilweise von der Ordnung der Lichtwellenlänge sind. Ob für solche Räume die Gesetze der geometrischen Optik noch so gelten, dass sie sich für *exacte* Winkelmessungen verwerthen lassen, ist zum mindesten zweifelhaft.“

Zufällig habe ich selbst³⁾ die totale und gewöhnliche Reflexion des Lichtes an den dünnsten Schichten von Luft und Wasser untersucht, deren Dicke von der Ordnung einer Lichtwelle oder kleiner war. Die Intensität des reflectirten Lichtes wechselt mit der Dicke der reflectirenden Schicht,

1) Volkmann, Wied. Ann. 53 und 56.

2) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1063. 1894.

3) Quincke, Pogg. Ann. 127. p. 1. 1866.

aber niemals die Richtung. Ich weiss also nicht, was Hrn. Lohnstein veranlasst, die Messung des Randwinkels nicht für exact zu halten.

Aber selbst wenn das Reflexionsgesetz für die totale Reflexion in sehr dünnen Wasserschichten nicht mehr gültig wäre, würden meine Versuche doch beweisen, dass der Randwinkel von 0° verschieden ist.

Da die Dicke der Wasserschicht am Rande der Flüssigkeitskuppe continuirlich abnimmt bis zu einer äusserst geringen Dicke an der Glaswand, so muss sich auch die Richtung des total reflectirten Strahles continuirlich ändern bis zum Rande der Flüssigkeitskuppe. Der Lichtschein müsste, wenn das Auge verschoben und die Absehnlinie der vertikalen Capillarröhre genähert wird, allmählich und nicht plötzlich verschwinden, wenn der Randwinkel 0 ist. In der That ist dies auch bei ganz frisch vor der Glasbläserlampe gezogenen Glasröhren zu beobachten, wie ich ausdrücklich angegeben habe. Aber in Röhren, die einige Zeit gelegen haben, verschwindet der Lichtschein plötzlich, wenn die Absehnlinie gegen die Verticale um $10-20^\circ$ geneigt ist. Hier beträgt also der Randwinkel 5° und mehr.

Häufig habe ich flache Blasen vom Durchmesser 7,5 a mit maximaler Höhe untersucht, weil bei diesen eine Aenderung des Durchmessers den geringsten Einfluss auf die Gestalt hat, und jede Abnahme der Höhe mit Sicherheit auf eine Abnahme der Capillarconstanten schliessen lässt.

In meiner Entgegnung vom Jahre 1886¹⁾ habe ich ausser den eben erwähnten auch die Gründe angegeben, wegen deren ich meine Messungen an flachen Luftblasen in Wasser und anderen Flüssigkeiten nicht in derselben Weise corrigirt und auf unendlich grosse Blasen reducirt habe, wie bei meinen 1858 veröffentlichten Messungen über flache Quecksilbertropfen. Grosse Blasen unter horizontalen Plangläsern bilden keine genauen Rotationsflächen. Die Correctionsrechnungen von Poisson und Neumann, welche ich und andere nach mir benutzt haben, setzen Rotationsflächen voraus, und ich habe daher vorgezogen, empirisch die Höhe flacher Luftblasen von

1) Quincke, Wied. Ann. 27. p. 220. 1886.

20—30 mm Durchmesser mit der Höhe flacher Luftblasen von 100 mm Durchmesser zu vergleichen. Diese Correction ist freilich noch ein wenig zu klein, da eine flache Luftblase von 100 mm noch nicht unendlich grossen Durchmesser hat.

Hr. Lohnstein¹⁾ hat nun eine neue Correctionsrechnung für Rotationsoberflächen angegeben und hat diese auf meine Messungen der Höhe flacher Luftblasen in Wasser von 18, 50 und 100 mm Durchmesser angewandt. Ich hatte für die Höhe zwischen Kuppe und Bauch gefunden

4,112 4,096 3,975 mm.

Hr. Lohnstein berechnet daraus mit seiner Correctionsrechnung die Oberflächenspannung des Wassers zu

7,74 7,55 7,47 mg/mm,

während ich in diesem Falle berechnet hätte

8,45 8,37 7,88 mg/mm.

Mit meiner empirischen Correction würde sich aber ergeben

8,535 7,958 7,881 mg/mm.

Diese Messungen sind meinen drei verschiedenen Arbeiten vom Jahre 1870, 1868 und 1877 entnommen²⁾ und beziehen sich auf drei verschiedene Sorten Wasser. Die erste und letzte auf flache Luftblasen in Wasser in einem geschliffenen oder in einem mit Siegellack gekitteten Troge; die mittlere auf luftfreies Wasser an der Oberfläche eines verticalen Glas-cylinders. Die drei Messungen sind also, streng genommen, nicht miteinander vergleichbar.

Während meine Beobachtungen an Luftblasen, aus denen die empirische Correction abgeleitet wurde, eine kleinere Höhe der Luftblase ergeben für 18 mm als für 100 mm Durchmesser, giebt die Correctionsrechnung des Hrn. Lohnstein das Gegen-theil und die nach letzterer corrigirten Werthe der Oberflächenspannung des Wassers sind sogar noch kleiner als diejenigen, welche ich 1894³⁾ aus meinen Messungen der Steig-

1) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1070. 1894.

2) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 12. 1870; 135. p. 640. 1868; 160. p. 355. 1877.

3) Quincke, Wied. Ann. 52. p. 15. 1894.

höhen des Wassers in Capillarröhren mit dem Randwinkel 0° gefunden habe (7,746 und 7,846 mg/mm).

Hr. Lohnstein¹⁾ findet mit seinen Messungen an Rotationsoberflächen zwischen scharfrandigen Metalleylindern die Oberflächenspannung des Wassers 7,54 mg/mm, also erheblich kleiner, als meine neuesten Messungen in Capillarröhren, gegen die auch Hr. Lohnstein wohl nichts einzuwenden haben wird, da dabei der Randwinkel 0° war.

Hr. Sieg, dessen Resultate Hr. Lohnstein für besonders genau hält, fand aus Messungen der Höhe flacher Luftblasen in Wasser den erheblich kleineren Werth 7,305 mg/mm. Ich komme auf diese Messungen noch weiter unten zurück.

Jedenfalls kann ich Hrn. Lohnstein²⁾ nicht beistimmen, „dass die von Hrn. Quincke an Luftblasen ausgeführten Messungen richtig verwerthet, Zahlen für die Capillarconstante ergeben, welche durchaus in den Rahmen der nach anderen Methoden ermittelten Werthe fallen“. Ein Blick auf die von mir 1894 gegebene Uebersicht³⁾ der verschiedenen Messungen der Oberflächenspannung des Wassers zeigt die Unhaltbarkeit dieser Behauptung.

3.

Durch Hrn. Lohnstein⁴⁾ bin ich auf eine Dissertation des Hrn. Sieg⁵⁾ aufmerksam gemacht worden, die im Berliner physikalischen Institut 1887 ausgeführt worden ist und mir bisher nicht bekannt war. Ich habe daraus ersehen, dass v. Helmholtz, der seit 1882 durch seine Schüler meine früheren Untersuchungen über Capillarität hatte wiederholen und kritisiren lassen, nach meiner Entgegnung vom Jahre 1886 Hrn. Sieg veranlasst hat, meine Messungen an flachen Tropfen von Quecksilber und Wasser oder an flachen Luftblasen in Wasser und anderen Flüssigkeiten mit einigen Modificationen zu wiederholen, wobei ein Theil der von mir im Laufe von 30 Jahren gemachten Erfahrungen und Verbesserungen der Messmethoden verwerthet worden ist.

1) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1073. 1894.

2) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1070. 1894.

3) Quinck, Wied. Ann. 52. p. 3. 1894.

4) Lohnstein, Wied. Ann. 43. p. 1062. 1894.

5) E. Sieg, Dissertation Berlin. 8^o. 1887.

Die Flüssigkeit befand sich bei Hrn. Sieg in einem Troge aus geschliffenen Glasplatten, die mit Paraffin oder einem anderen, von der zu untersuchenden Flüssigkeit möglichst wenig angreifbaren, Kitt zusammengegossen waren, während bei meinem Glastrog Steinheil'sche Glasplatten mit ebenen Flächen ohne Kitt aneinander gedrückt waren. Um Rotationsoberflächen zu erhalten, wurden die flachen Tropfen und Blasen auf oder unter eine schwach gewölbte Kugelschaale gelegt. Die Luft wurde nicht mit dem Munde durch ein knieförmiges gerade abgeschnittenes Glasrohr unter die Deckplatte geblasen, sondern mit abfließender Flüssigkeit durch eine Oeffnung der Deckplatte eingesogen und die Oeffnung durch eine aufgelegte Glasplatte geschlossen, sobald die Luftblase die passende Grösse erreicht hatte.

Der Höhenunterschied von Kuppe und Bauch der flachen Tropfen und Blasen wurde mit einem Kathetometer bis auf 0,01 mm genau gemessen und bei Berechnung der specifischen Cohäsion die Krümmung der Kuppe mit der auch von mir 1858 benutzten Poisson'schen Formel berücksichtigt. Das Mikroskop des Kathetometers hatte meist 15—20 cm Brennweite. Die Höhe der Kuppe wurde stets mit einer gespiegelten Spitze bestimmt, welche ich nur bei grossen Luftblasen verwandt habe. Bei der Einstellung auf den Bauch der flachen Luftblasen wurde das reflectirte Licht einer 5 mm hohen Gasflamme benutzt, welche in grösserer Entfernung und in gleicher Höhe mit der Luftblase aufgestellt war. Ich habe eine ähnliche Methode früher auch wohl benutzt, aber dabei keine grössere Genauigkeit der Einstellung erhalten.

Mit meinem Kathetometer vom Jahre 1858 konnte ich in günstigen Fällen, d. h. bei starker Vergrösserung und kleinen Objectabständen des Mikroskops die Höhen bis auf 0,001 mm genau messen. Das von Hrn. Sieg benutzte Instrument gab nur 0,01 mm.

Es ist mir nicht ganz klar, weshalb Hr. Lohnstein¹⁾ trotzdem meine Messungen nur bis auf 0,05 mm für genau hält, und für fünfmal weniger genau, als die Messungen einer Doctordissertation. Für diese Behauptung fehlt der Beweis.

1) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1062. 1894.

Hr. Sieg findet aus den Messungen an flachen Luftblasen die Oberflächenspannung des Wassers 7,305 mg/mm, erheblich kleiner, als meine Messungen ergaben, wenn man sie auf unendlich grossen Durchmesser reducirt und auch kleiner als meine Messungen vom Jahre 1894 an Capillarröhren (7,746 und 7,846 mg/mm). Wenn Hr. Sieg aus der Uebereinstimmung seiner Messungen an flachen Luftblasen mit denen von capillarer Steighöhe in Glasröhren schliesst, dass der Randwinkel von Wasser gegen Glas 0° ist, so kann ich diesem Schluss nicht zustimmen, da meine Messungen¹⁾ nach verschiedenen Methoden grössere Werthe der Oberflächenspannung des Wassers und indirecte und directe Messungen den Randwinkel von Wasser gegen Glas grösser als Null ergeben haben. Hr. Sieg konnte bei seiner Anordnung der Versuche die ganze Höhe der Luftblase nicht messen und daher auch nicht indirect den Randwinkel gegen die Deckplatte bestimmen.

Ich fand dieselbe Oberflächenspannung bei Blasen aus reiner und aus kohlensäurehaltiger Luft oder Wasserstoff.²⁾ Hr. Sieg findet die Oberflächenspannung um so kleiner, je mehr das Gas von Wasser oder Alkohol absorbirt wird.

Während bei meinen Versuchen die Höhe der flachen Luftblasen in Wasser mit der Zeit abnahm, blieb sie bei Hrn. Sieg ungeändert. Das letztere deutet auf eine geringe Verunreinigung der Wasseroberfläche, trotz der Sorgfalt, mit der die Versuche angeordnet waren.

Noch grösser als bei Wasser sind die Verschiedenheiten bei Quecksilber, dessen Oberflächenspannung übrigens in den letzten Jahren nach den verschiedensten Methoden gemessen worden ist.

Hr. Sieg findet ähnlich wie die Hrn. Magie, Lenard, Cantor, Lohnstein und Siedentopf (vgl. die folgende Tabelle p. 277) die Oberflächenspannung des Quecksilbers 46,44 mg/mm, während ich 1858 mit der Höhe flacher Luftblasen 53,1 mg/mm gefunden hatte.

Die Hrn. Lohnstein und Siedentopf betonen diese Uebereinstimmung mit anderen Messungen und meine abweichenden Resultate ganz besonders, bemängeln die Cor-

1) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 193. 1877; 52. p. 14. 1894.

2) Quincke, Wied. Ann. 60. p. 358 u. 569. 1877.

rectionsrechnung meiner Arbeiten und erwecken den Eindruck, als ob meine Resultate ganz vereinzelt daständen und kein Vertrauen verdienten. Dass aber andere Beobachtungsmethoden mich und andere Beobachter nahezu zu demselben Werthe der Oberflächenspannung des Quecksilbers geführt haben, den ich 1858 gefunden habe, bleibt unerwähnt.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der Resultate und Beobachtungsmethoden für die Oberflächenspannung des Quecksilbers:

Oberflächenspannung des Quecksilbers.

	Beobachter	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	Methode
1806	Laplace ¹⁾	44,05	Höhe flacher Tropfen
1773	Morveau ²⁾	57,52	Adhäsionsplatten von Gold und Silber
1831	Poisson, Gay-Lussac ³⁾	44,21	Höhe flacher Tropfen
1846	G. Hagen ⁴⁾	41,13	Fallende Tropfen
1857	Ed. Desains ⁵⁾	46,55	Höhe flacher Tropfen
1858	Quincke ⁶⁾	53,1	Höhe flacher Tropfen
1868	Quincke ⁷⁾	40,42—57,06	Fallende Tropfen
1869	Dupré ⁸⁾	49,17	Fallende Tropfen
1869	van der Mensbrugghe ⁹⁾	49,1	Adhäsionsringe?
1878	Sondhauss ¹⁰⁾	50—55	Adhäsionsringe aus Kupfer
1883	Bashforth ¹¹⁾	34	Kleine Tropfen
1885	Magie ¹²⁾	45,82	Krümmung flacher Tropfen
1887	Lenard ¹³⁾	47,10	Schwingende Tropfen

1) Laplace, *Méc. cél.* 4. p. 538. Paris 1845.

2) Morveau, *Thom. Young. Nat. Philos.* 2. p. 654. 1802.

3) Poisson, *Nouv. Théor. d. l'action capillaire* p. 319. 1831.

4) Hagen, *Abh. Berl. Akad.* p. 15. 1846.

5) Desains, *Ann. d. chim.* (3) 51. p. 442. 1857.

6) Quincke, *Pogg. Ann.* 105. p. 38. 1858.

7) Quincke, *Pogg. Ann.* 135. p. 638. 1868.

8) Dupré, *Théorie de la chaleur.* p. 251. 8°. Paris 1869.

9) van der Mensbrugghe, *Mém. cour. Brux.* 35. p. 53. 1869.

10) Sondhauss, *Pogg. Ann. Ergbd.* 8. p. 296. 1878.

11) F. Bashforth, *An attempt to test the theory of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid.* p. 73—80. 4°. Cambridge 1883.

12) Magie, *Wied. Ann.* 25. p. 428. 1885.

13) Lenard, *Wied. Ann.* 30. p. 238. 1887.

	Beobachter	α $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	Methode
1887	Sieg ¹⁾	46,44	Höhe flacher Tropfen
1889	Mathiessen ²⁾	49,6	Kurze Wellen
1890	Sentis ³⁾	39,23	Schwimmende Eisenplatten
1890	Piccard ⁴⁾	50	Schwingende Strahlen
1890	Michie Smith ⁵⁾	53,93	Kurze Wellen
1892	Cantor ⁶⁾	45,89	Manometer
1894	Quincke ⁷⁾	55,78	Steighöhe und Randwinkel in Capillarröhren
1895	G. Meyer, Lohnstein ⁸⁾	43,68	Krümmung flacher Tropfen
1897	Siedentopf ⁹⁾	45,40	Krümmung flacher Tropfen

Hiernach schwankt die Oberflächenspannung des Quecksilbers nach den zuverlässigsten Messungen zwischen 44 und 56 mg/mm. Die Verschiedenheiten sind ähnlich, wie bei der Oberflächenspannung des Wassers, für welche ich 1894 eine ähnliche Zusammenstellung¹⁰⁾ gegeben habe.

Da ich 1858 die Höhe grösserer Quecksilbertropfen gemessen habe, als sie bei der v. Helmholtz'schen Methode untersucht werden können (wo die Krümmung mit dem Ophthalmometer gemessen werden soll), so halte ich noch heute die von mir damals benutzte Correctionsrechnung für zulässig und die damit erhaltenen Resultate für richtig. Dabei will ich zugeben, dass ich heute eine andere Correctionsrechnung verwenden würde als vor 40 Jahren.

Aber ob man diese Ansicht theilt oder nicht, immer bleibt die Schwierigkeit bestehen, dass die Oberflächenspannung des Wassers und Quecksilbers von den verschiedensten Beobachtern bei aller Sorgfalt in der Anordnung der Versuche mit ver-

1) Sieg, Diss. Berlin. 8°. 1887.

2) Mathiessen, Wied. Ann. 38. p. 128. 1889.

3) Sentis, Journ. d. phys. 9. p. 385. 1890.

4) Piccard, Arch. sc. phys. 24. p. 29. 1890.

5) Michie Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. 17. p. 120. 1890.

6) Cantor, Wied. Ann. 47. p. 415. 1892.

7) Quincke, Wied. Ann. 52. p. 19. 1894.

8) Lohnstein, Wied. Ann. 54. p. 722. 1895.

9) Siedentopf, Diss. Göttingen. 8°. 1897, vgl. die vorige Abhandlung.

10) Quincke, Wied. Ann. 52. p. 3. 1894.

schiedenen Methoden verschieden gefunden wird, und dass wir den Grund dieser Verschiedenheit nicht angeben können.

Nach meinen früheren Erfahrungen¹⁾ halte ich es für möglich, dass die Art, wie eine Oberfläche entstanden ist, die Oberflächenspannung modificirt. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob diese Ansicht die richtige ist, oder ob geringe Verunreinigungen der Oberfläche oder andere Ursachen die erwähnten Verschiedenheiten bedingen.

4.

Im Jahre 1868 habe ich²⁾ für die specifische Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten bei ihrem Schmelzpunkt das Gesetz gefunden, dass sich die specifischen Cohäsionen wie die ganzen Zahlen, 1, 2, 3 etc. verhalten.

Hr. Siedentopf³⁾ hat die Oberflächenspannung von Cd, Sn, Pb, Bi, Hg bei ihrem Schmelzpunkt nach der v. Helmholtz'schen Methode mit der Krümmung flacher Tropfen bestimmt und für Bi, Pb, Sn und Cd grössere Werthe gefunden, als ich mit fallenden Tropfen. Das Gesetz der specifischen Cohäsionen wird durch diese Messungen nicht bestätigt.

Bei den oben erwähnten Schwankungen in den Messungen der Oberflächenspannung derselben Flüssigkeit nach verschiedenen Methoden wird man eine genaue Bestätigung des Gesetzes der specifischen Cohäsionen nicht erwarten können.

Nimmt man für Quecksilber den grössten Werth der Oberflächenspannung 55,78 mg, wie ich sie mit flachen Tropfen und capillaren Steighöhen gefunden habe, so wäre die specifische Cohäsion des Quecksilbers bei $17,5^{\circ}$ 8,233 qmm; bei dem Schmelzpunkt des Quecksilbers noch etwas grösser und nahezu halb so gross wie die des Wassers. Meine Messungen bestätigen also hier das Gesetz der specifischen Cohäsionen.

Ueber Cadmium, welches auch in einer Kohlensäureatmosphäre leicht oxydirt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Ich habe aber die specifische Cohäsion der geschmolzenen Metalle schon 1869 ausser mit fallenden Tropfen auch mit der

1) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 193. Ziffer 11. 1877.

2) Quincke, Berl. Monatsber. 28. 5. 1868. p. 350; Pogg. Ann. 135. p. 643. 1868.

3) Siedentopf, Diss. Göttingen 8^o 1897, vgl. die vorige Abhandlung.

Gestalt flacher Tropfen¹⁾ bestimmt. Die letztere Methode hat den Vorzug, dass man das specifische Gewicht der geschmolzenen Metalle nicht zu kennen braucht und doch die specifische Cohäsion derselben vergleichen kann. Da ferner flache Tropfen von gleichem Volumen für Substanzen gleicher specifischer Cohäsion dieselbe Gestalt zeigen, so kann man auch sehr kleine Tropfen für solche Vergleichen verwenden. Aus diesem Grunde habe ich später dieser letzteren Methode den Vorzug gegeben und dabei das Gesetz der specifischen Cohäsionen bestätigt gefunden. Freilich hat sich gezeigt, dass ich 1868 das Kupfer falsch bestimmt hatte, da es mir damals nicht gelungen war, die Oxydation der heissen Metalloberfläche ganz zu vermeiden.

Nach den Versuchen, die seit 30 Jahren von mir selbst oder in meinem Laboratorium mit reinen Metallen angestellt wurden und über welche an anderer Stelle noch näher berichtet werden soll, haben bei ihrem Schmelzpunkt die specifische Cohäsion

$a^2 = 1 \times 8,5$ qmm	Quecksilber, Blei, Wismuth, Antimon;
$2 \times 8,5$	Iridium, Platin, Gold, Silber, Zinn, Aluminium, Wasser;
$3 \times 8,5$	Palladium, Rhodium, Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen, Zink;
$4 \times 8,5$	Kalium;
$7 \times 8,5$	Natrium.

Heidelberg, April 1897.

1) Quincke, Pogg. Ann. **138**, p. 146. 1869.

4. Ueber die Magnetisirung von Stahl und Eisen durch kleine Kräfte; von L. Holborn.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Der k. preuss. Akademie d. Wissensch. im Auszug vorgelegt
am 11. Febr. 1897.)

Da die bisher angestellten Beobachtungen über Magnetisirung in schwachen Feldern theilweise zu verschiedenen Ergebnissen geführt haben und da die Versuche vielfach mit nur schlecht definirtem Material angestellt worden sind, so schien es mir nicht überflüssig, das Verhalten bestimmter Eisen- und Stahlarten unter dem Einfluss kleiner magnetisirender Kräfte nochmals zu untersuchen, weil dies, abgesehen von mannichfachen Anwendungen, auch für die Theorie des Magnetismus nicht ohne Bedeutung ist.

Auf die Resultate der früheren Beobachtungen brauche ich hier nicht näher einzugehen, da diese schon von P. Culman¹⁾ zusammengestellt und theilweise neu berechnet worden sind. Als hinreichend erwiesen ist wohl anzusehen, dass der Magnetisirungscoefficient für ganz geringe Kräfte merklich constant ist. Dies Resultat ist zuerst von Lord Rayleigh²⁾ mit Hülfe einer empfindlichen Nullmethode an hartem Eisen bewiesen und neuerdings von W. Schmidt³⁾ bestätigt. Weniger aufgeklärt ist aber noch, ob der Magnetisirungscoefficient bei allen Eisensorten mit wachsender Feldstärke in eine gerade Linie übergeht, wie es zuerst die von C. Baur⁴⁾ angestellten Beobachtungen „wahrscheinlich gemacht“ haben.

Die Magnetisirung wurde im vorliegenden Fall durch die Ausschläge des Magnetometers gemessen. Von der Nullmethode wurde abgesehen, einmal weil ganz geringe Kräfte nicht zur Anwendung kamen, sodann weil das Verfahren bei weichem Eisen, das auch untersucht werden sollte, wegen der zeitlichen Verzögerung des Magnetismus keinen

1) P. Culman, Wied. Ann. 56. p. 602. 1895.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 23. p. 225. 1887.

3) W. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 635. 1895.

4) C. Baur, Wied. Ann. 11. p. 399. 1880.

Vorzug bietet. Als Untersuchungskörper dienten cylinderförmige Stäbe von 15 cm Länge und 0,3 cm Durchmesser.

Die Magnetisirungsspule war auf ein Glasrohr von etwa 0,4 cm innerem Durchmesser gewickelt. Der Wickelungsraum hatte eine Länge von 30 cm und enthielt in zwei Lagen 1486 Windungen eines Drahtes von 0,025 cm Durchmesser. Mit einer zweiten gleichen Spule wurde die Wirkung der Magnetisirungsspule compensirt.

Beide Spulen waren auf verschiedenen Seiten des Magnetometers in der ersten Hauptlage auf Schlitten angebracht, und zwar so, dass die Mitte des zu untersuchenden Stabes wenigstens 17 cm von der Nadel entfernt war, deren Richtkraft nöthigenfalls durch Astasirung mit einem grossen Stahlmagnet auf den elften Theil vermindert werden konnte. Es wurde mit aufsteigender Commutirung beobachtet, indem der magnetisirende Strom auf jeder Stufe mindestens viermal commutirt wurde.

Die Stromstärke wurde an einem Torsionsgalvanometer abgelesen, dessen Correction mit Hülfe eines Cadmiumelementes und eines Normalwiderstandes an verschiedenen Stellen der Scala bestimmt war. Die Ablesungen wurden ferner dadurch controllirt, dass die Stromstärke aus der bekannten Veränderung des Widerstandes berechnet wurde. Abgesehen von dem Strommesser und dem Rheostaten betrug der Widerstand des Stromkreises 25,3 Ohm.

Die Richtkraft des Magnetometers wurde mit einer Normalspule bestimmt und controllirt. Die Magnetisirung J wurde aus den beobachteten magnetischen Momenten unter der Voraussetzung berechnet, dass für die benutzten cylinderförmigen Stäbe derselbe Entmagnetisirungsfactor gilt, wie für die Ellipsoide von entsprechendem Dimensionsverhältniss. Die Werthe für den Magnetisirungscoefficienten k folgen alsdann aus der Gleichung

$$J = k \mathfrak{H},$$

wo unter \mathfrak{H} die wahre magnetisirende Kraft, also die Feldstärke der Spule, vermindert um die entmagnetisirende Kraft des Stabes zu verstehen ist. J bezieht sich auf die Einheit des Volumens, das durch Wasserwägungen bestimmt wurde.

Die Probestäbe wurden vor der Beobachtung durch Aus-

glühen und Erschüttern, zuweilen auch durch absteigende Commutirung möglichst von remanentem Magnetismus befreit.

Alle Grössen sind in C.G.S.-Einheiten ausgedrückt.

Stahl und Gusseisen.

Weicher Gussstahl. Es soll hier mit dem Gussstahl begonnen werden, weil sich die Ergebnisse bei diesem Material am einfachsten gestalten. Es wurden vier verschiedene Sorten im ausgeglühten Zustande untersucht, nämlich englischer Wolframstahl (Nr. 1), der zur Herstellung permanenter Magnete dient, und drei Werkzeugstahlsorten: Silberstahl (Nr. 2), Jonas & Colver (Nr. 3) und Marsh Brothers & Co. (Nr. 4). Es sind dies dieselben Sorten, die ich früher auf¹⁾ ihren permanenten Magnetismus untersucht habe. Sie wurden damals auch einer chemischen Analyse unterzogen, und es ergab sich ein Kohlenstoffgehalt von 1,1, 1,1, 0,9 und 1,4 Proc.; ausserdem enthält Nr. 1 2,1 Proc. Wolfram. Diese Angaben werden für die jetzt benutzten Stäbe natürlich nur näherungsweise zutreffen, da sie von anderen Stangen stammen als die früher analysirten.

Die Beobachtungsergebnisse, die sich für die vier Gussstahlstäbe ergeben haben, sind in Tab. I (Fig. 1) zusammengestellt, wo der Magnetisirungscoefficient k für verschiedene Werthe der magnetisirenden Kraft \mathfrak{H} angegeben ist. Die einzelnen Beobachtungssätze, die meistens zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedener Empfindlichkeit erhalten wurden, sind durch Absätze voneinander getrennt.

Der Magnetisirungscoefficient verläuft bei allen vier Gussstahlsorten von $\mathfrak{H} = 0$ bis $\mathfrak{H} = 2$ als eine gerade Linie, und zwar hat diese Gerade nur eine geringe Neigung gegen die Abscissenaxe. Infolge dessen weicht auch die Magnetisirungscurve (die J als Function von \mathfrak{H} darstellt) nur wenig von einer Geraden ab. Ausserdem ist bemerkenswerth, dass sich auch die absoluten Werthe von k für die vier Stäbe nur wenig voneinander unterscheiden. Die Anfangswerthe liegen zwischen 8 und 9.

1) L. Holborn, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 113. 1891.

Tabelle I.

Ausgeglühter Gussstahl.

Nr. 1. Wolfram- stahl		Nr. 2. Silberstahl		Nr. 3. Stahl von Jonas u. Colver		Nr. 4. Stahl von Marsh Brothers	
§	k	§	k	§	k	§	k
0,027	8,86	0,014	8,73	0,021	8,19	0,052	8,28
0,052	8,86	0,052	8,69	0,053	8,23	0,098	8,31
0,099	8,88	0,097	8,71	0,100	8,30	0,133	8,29
0,134	8,89	0,133	8,69	0,136	8,29	0,176	8,31
0,177	8,92			0,179	8,29	0,258	8,32
0,211	8,96	0,207	8,70	0,213	8,32	0,331	8,32
0,260	8,96	0,255	8,74	0,263	8,35		
0,339	8,96	0,332	8,78	0,342	8,41	0,395	8,34
0,400	9,03	0,392	8,78	0,404	8,43	0,482	8,33
		0,478	8,79			0,554	8,33
0,488	9,03	0,549	8,86	0,492	8,50	0,645	8,39
0,562	9,04	0,639	8,89	0,567	8,49	0,756	8,41
0,663	9,08	0,749	8,93	0,668	8,57	0,855	8,44
0,807	9,09	0,847	8,98	0,813	8,61		
0,871	9,11			0,877	8,66	0,909	8,45
		0,901	9,00			1,159	8,44
1,054	9,15	1,149	9,02	1,061	8,73	1,368	8,55
1,299	9,22	1,355	9,18	1,307	8,83	1,568	8,59
1,693	9,35	1,552	9,24	1,701	9,03	1,834	8,63
1,995	9,43	1,813	9,35	2,003	9,18	2,205	8,74
2,428	9,59	2,179	9,51	2,469	9,30	2,440	8,88
3,099	9,85	2,410	9,69	3,097	9,90	3,146	9,14
		3,103	10,04				

Streng genommen ist es nicht nöthig, dass sich alle Beobachtungsreihen für einen Stab durch dieselbe Gerade darstellen lassen, da der Magnetisirungscoefficient bei geringen Feldstärken durch mannichfache äussere Einflüsse, wie Temperatur, remanente Magnetisirung, Erschütterungen etc. beeinflusst wird.¹⁾ Im vorliegenden Falle sind die Abweichungen jedoch sehr gering. Sie betragen selten mehr als zwei Tausendstel des Ganzen.

Der Magnetisirungscoefficient wird zwischen den angegebenen Grenzen durch folgende Gleichungen dargestellt:

1) H. Tomlinson, Phil. Trans. 182. (I) p. 341. 1891.

Nr. 1. $k = 8,90 + 0,264 \mathcal{H}$

Nr. 2. $k = 8,66 + 0,384 \mathcal{H}$

Nr. 3. $k = 8,30 + 0,409 \mathcal{H}$

Nr. 4. $k = 8,27 + 0,210 \mathcal{H}$

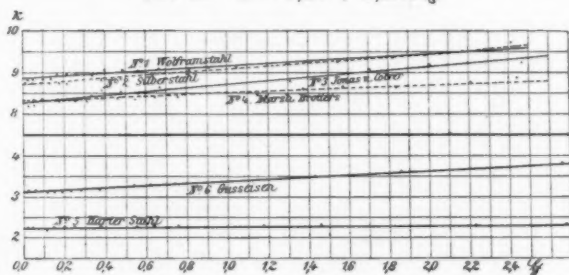


Fig. 1.

Diese Formeln sind ebenso, wie die unten angegebenen, auf graphischem Wege abgeleitet.

Gehärteter Gussstahl und Gusseisen. Aehnlich gleichmässig

wie der ausgeglühte Gussstahl verhält sich der glasharte. Es wurde ein gehärteter Stab aus

Wolframstahl (Nr. 5) untersucht. Der Magnetisierungscoefficient ist kleiner und steigt noch weniger mit wachsender Feldstärke an. Auch für Gusseisen (Nr. 6), das

am besten hier angeschlossen wird, ergeben sich ähnliche Resultate, die in Tab. II (Fig. 1) zusammengestellt sind. Der Stab Nr. 6 wurde in dem Zustande untersucht, wie er von der Drehbank kam; er war nicht ausgeglüht.

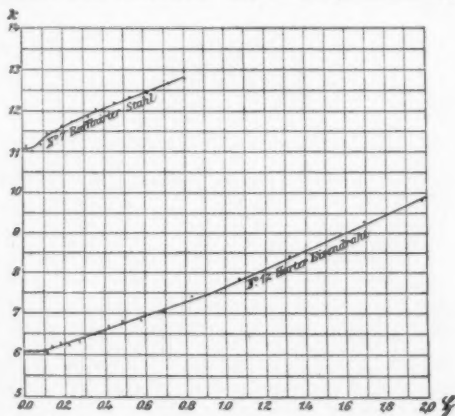


Fig. 2.

Tabelle II.
Harter Gusstahl und Gusseisen.

Nr. 5.		Nr. 6.	
Harter Wolframstahl		Gusseisen	
§	k	§	k
0,015	2,24	0,015	3,18
0,030	2,24	0,030	3,16
0,110	2,21	0,061	3,18
0,150	2,23	0,115	3,17
0,198	2,23	0,156	3,19
0,236	2,22	0,195	3,20
0,380	2,24	0,232	3,21
0,547	2,25	0,286	3,22
0,630	2,26	0,373	3,24
0,744	2,26	0,537	3,28
0,906	2,27	0,619	3,30
0,975	2,27	0,790	3,32
		0,889	3,36
0,919	2,26	0,956	3,38
1,180	2,27		
1,456	2,28	1,158	3,42
1,901	2,28	1,427	3,49
2,233	2,30	1,861	3,59
2,737	2,29	2,670	3,80
3,506	2,31	3,409	4,01

Die Gleichungen für k lauten folgendermaassen:

$$\text{Nr. 5. } k = 2,23 + 0,032 \, \S^1)$$

$$\text{Nr. 6. } k = 3,16 + 0,236 \, \S$$

Raffinirter Stahl. Von den früheren Beobachtungen bezieht sich nur eine auf weichen Stahl. Diese ist von Schmidt (l. c.) angestellt und ergiebt einen höheren Anfangswerth für den Magnetisirungscoefficienten und auch ein stärkeres Ansteigen als für Gusstahl. Ich habe deshalb noch nachträglich einen raffinirten Stahl untersucht, der sich von dem Guss-

1) Werthe von derselben Grössenordnung haben die Bestimmungen des Inductionscoefficienten permanenter Magnete ergeben, vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 22. p. 415. 1884 und H. Sack, Wied. Ann. 29. p. 53. 1886. Die hier angegebenen Werthe für die Feldstärke sind natürlich noch wegen der entmagnetisirenden Wirkung der Stäbe zu verkleinern, wenn man sie mit den unsrigen vergleichen will.

stahl durch die Herstellungsweise unterscheidet. Während letzterer nämlich durch Umschmelzen des Rohmaterials gewonnen wird, verbessert man den raffinierten Stahl durch Hämmern in der Schweisshitze. Der Stab von raffinigtem Stahl (Nr. 7), der zur Untersuchung kam, war im ausgeglühten Zustande weicher als der Gussstahl, liess sich aber noch gut härten. Er wurde im ausgeglühten Zustande untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. III (Fig. 2) enthalten. Sie sind den von Schmidt gewonnenen ziemlich ähnlich, namentlich auch darin,

Tabelle III.

Nr. 7. Raffinirter Stahl.

\S	k	\S	k
0,019	11,1	0,318	11,88
0,051	11,0	0,374	12,02
0,093	11,2	0,455	12,15
0,126	11,42	0,523	12,29
0,167	11,51	0,615	12,44
0,198	11,61	0,715	12,65
0,244	11,74	0,800	12,78

dass sich die Werthe für k nicht mehr durchweg durch eine Gerade darstellen lassen. Wohl ist dies für die Werthe von $\S = 0,244$ an aufwärts der Fall, die der Gleichung

$$\text{Nr. 7. } k = 10,28 + 1,92 \S$$

entsprechen. Die sieben ersten Werthe liegen dagegen tiefer als diese Gerade.

Es ist möglich, dass diese Abweichung, die wir bei dem weichen Eisen in noch verstärktem Maasse wiederfinden werden, durch die Ungleichmässigkeit des geschweissten Materiales hervorgerufen wird, da sie bei dem gegossenen Stahl nicht auftritt.

Weiches Eisen.

Von weichem Eisen sind die vier Stäbe Nr. 8—11 untersucht. Nr. 8 stammt von einem kohlenstoffreichen Eisen, das dem Stahl sehr nahe steht. Nr. 9 ist Stahlguss; Nr. 10 und 11 Schmiedeeisen, und zwar das erste Walzeisen (aus einer Platte von 2 cm Dicke), das andere Stabeisen (Marke P.S.B.A.).

Bei allen diesen Stäben wurden im Gegensatz zu Stahl und Gusseisen zeitliche Verzögerungen des Magnetismus be-

obachtet, die besonders bei den Schmiedeeisensorten sehr stark waren. Sie nahmen ferner zu, wenn die Stäbe ausgeglüht wurden. Es wurde deshalb nach jedem Stromwechsel eine volle Minute gewartet, bis das Magnetometer abgelesen wurde, obwohl die Nadel so stark gedämpft war, dass sie bei momentaner Magnetisirung schon nach sechs Secunden zur Ruhe kam. Erschütterungen waren möglichst dadurch vermieden, dass das Magnetometer nebst der Magnetisirungsspule auf einem schweren Steinpfeiler aufgestellt war. Auch wurden die Beobachtungen nur Abends angestellt.

Tabelle IV.
Weiches Eisen.

Nr. 8. Kohlenstoff- reiches Eisen		Nr. 9. Stahlguss		Nr. 10. Walzeisen		Nr. 11. Stabeisen	
§	k	§	k	§	k	§	k
0,012	16	0,008	18	0,010	36	0,0033	31
0,024	16	0,023	18	0,018	40	0,0043	32
0,046	16	0,044	19	0,033	45	0,0096	33
0,085	17,7	0,082	19,8	0,060	50	0,0178	38
0,149	19,1	0,111	20,1	0,080	52,1	0,033	45
0,175	19,8	0,145	20,7	0,103	54,2	0,056	52,9
0,215	20,5	0,211	21,5	0,121	55,9	0,074	56,9
0,276	21,7	0,319	23,0	0,146	58,6	0,093	60,4
0,323	22,5	0,385	23,6	0,185	61,9	0,108	62,8
0,358	23,8	0,438	24,5	0,214	64,4	0,128	66,3
0,440	24,7	0,509	25,4	0,255	67,4	0,160	70,6
0,511	26,0	0,591	26,5	0,287	70,2	0,193	75,6
0,589	27,5	0,653	27,4	0,325	73,6	0,227	79,9
0,647	28,7			0,381	78,5	0,255	83,6
		0,603	26,9	0,409	80,7	0,290	88,0
0,597	27,8	0,727	28,1			0,357	96,6
0,714	29,6	0,900	30,9	0,372	78,0		
0,871	33,7	1,049	33,5	0,438	83,0	0,33	93,7
1,004	37,4	1,182	35,7	0,527	91,7	0,39	99,7
1,099	41,7	1,350	39,1	0,604	98,8	0,472	110,8
1,259	46,0	1,574	44,0	0,671	105,1	0,532	118,3
1,431	54,0	1,726	46,9	0,767	111,0	0,596	125,2
1,538	59,3			0,889	120,6	0,680	132,7
1,682	64,9			0,980	124,6	0,801	141,8
1,841	73,4			1,094	129,4	0,872	147,4
				1,242	135,3	1,107	158,5
				1,335	138,6	1,197	161,0

Tabelle IV (Fig. 3 und 4) enthält die Werthe von k für die vier Stäbe im ausgeglühten Zustande, und zwar waren Nr. 10 und 11 zweimal in einer Röhre im Holzkohlenfeuer längere Zeit geglüht. Die Magnetisirbarkeit des Stabes Nr. 9 aus Stahlguss änderte sich durch das Ausglühen nur sehr wenig.

Mit Ausnahme der ersten Werthe bis $H = 0,1$ etwa lässt sich der Magnetisirungscoefficient des Stabes Nr. 8 durch die Gerade

$$\text{Nr. 8. } k = 16,6 + 18,6 \mathfrak{H}$$

befriedigend darstellen. Diese Gleichung gilt aber nur bis $\mathfrak{H} = 0,7$, wo sich die Linie krümmt, um später wieder in eine gerade Strecke überzugehen.

Im Ganzen genommen verhalten sich die drei anderen Stäbe ähnlich, nur dass sich die Uebergangstellen, wo eine Krümmung eintritt, mehr oder weniger verschieben. So gilt für den Stab Nr. 9 aus Stahlguss die Gleichung

$$\text{Nr. 9. } k = 18,7 + 13,4 \mathfrak{H}$$

zwischen $\mathfrak{H} = 0,07$ und $0,9$. Die unteren Werthe weichen hier allerdings nur sehr wenig ab, die oberen stärker. Letztere bilden wieder eine Gerade, die eine grössere Neigung gegen die Abscissenachse aufweist.

Für den Stab Nr. 10 aus Walzeisen stellt die Gleichung

$$\text{Nr. 10. } k = 45,3 + 88 \mathfrak{H}$$

die Werthe von $\mathfrak{H} = 0,07$ bis $\mathfrak{H} = 0,75$ befriedigend dar. Für den ungeglühten und den einmal ausgeglühten Stab wurden innerhalb derselben Grenzen die Gleichungen

$$\text{Nr. 10A. } k = 13,0 + 85,7 \mathfrak{H}$$

$$\text{Nr. 10B. } k = 37,5 + 61,8 \mathfrak{H}$$

gefunden. Nach oben hin wurde die Fortsetzung dieser Linien leider nicht bestimmt; unterhalb $\mathfrak{H} = 0,07$ weichen die Werthe in derselben Weise ab, wie bei dem zweimal ausgeglühten Stabe, nur dass die Abweichungen bei diesem am grössten sind.

Für das Stabeisen Nr. 11 wurde im nicht geglühten Zustande die Gleichung

$$\text{Nr. 11A. } k = 13,0 + 85,7 \mathfrak{H}$$

gefunden, die abwärts bis $\mathfrak{H} = 0,08$ gilt. Die unteren Werthe fallen unter diese Gerade. Die Werthe in Tab. IV, die für

den zweimal ausgeglühten Stab gelten, werden zwischen den Grenzen $H = 0,18$ bis $\S = 0,55$ durch die Formel

$$\text{Nr. 11. } k = 51,3 + 127,5 \S$$

dargestellt. Oberhalb und unterhalb dieses Intervalls lassen

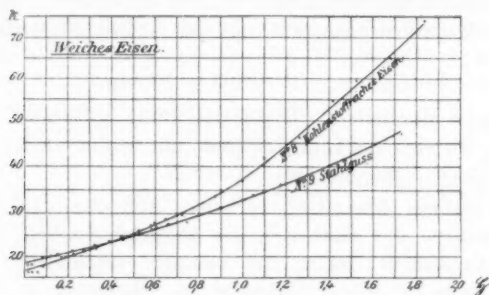


Fig. 3.

sich die Werthe auf längeren Strecken wieder zu anderen geraden Linien vereinigen. So werden z. B. die ersten sechs Werthe durch die Gleichung

$$k = 30,5 + 433 \S$$

dargestellt.

Besonders ist hervorzuheben, dass die Krümmung der Linien, die den Magnetisierungscoefficienten darstellen, nicht mit den Endpunkten der einzelnen Beobachtungssätze zusammenfallen. Ebenso scheint der Umstand, dass die Krümmungen bei den verschiedenartig behandelten Stäben stets fast

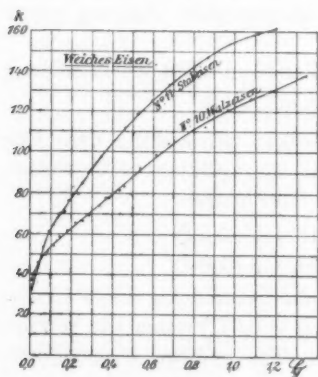


Fig. 4.

an dieselben Stellen fallen, dagegen zu sprechen, dass der remanente Magnetismus, der ja nie vollständig zu entfernen ist, auf die Erscheinung von Einfluss ist. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die Krümmung durch die Ungleichförmigkeit des Eisens hervorgerufen wird, die bei verschiedenen

Feldstärken eine verschiedene Vertheilung des Magnetismus bewirkt.

Die Beobachtungen, die bis jetzt bei schwachen Kräften mit weichem Eisen angestellt worden sind, stammen von Baur (l. c.) und Rössler.¹⁾ Sie sind von Culman (l. c.) eingehend discutirt. Er findet, dass bei Rössler die Werthe von k erst von $H = 0,09$ an auf einer Geraden liegen. Wenn auch die tiefer gelegenen Werthe sehr voneinander abweichen, so ist doch bemerkenswerth, dass sie, ebenso wie im vorliegenden Falle, alle auf der unteren Seite dieser Geraden liegen.

Die beiden Beobachtungsreihen von Baur haben eine zu geringe Ausdehnung und Genauigkeit, als dass sich viel daraus schliessen liesse. Ausserdem ist offenbar von Bedeutung, dass sich Baur einer anderen Beobachtungsmethode bediente. Er benutzte nämlich einen geschlossenen Eisenring von 39 cm Querschnitt, während alle späteren Beobachtungen an Ellipsoiden oder Stäben angestellt wurden. Da ferner das ballistische Galvanometer, mit dem Baur beobachtete, nur 4,9 Secunden Schwingungsdauer besass, so bestimmte er fast nur die momentane Magnetisirung.

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen zur Genüge, dass ausgeglühtes Eisen auch in schwachen Feldern immer stärker magnetisierbar ist als ausgeglühter Stahl. Die entgegengesetzte Behauptung von Schmidt (l. c.), dass Stahl im allgemeinen durch kleine Kräfte stärker magnetisirt wird als Eisen, ist auf hartes Eisen zu beschränken, worauf auch schon Culman (l. c.) aufmerksam gemacht hat. Schmidt hat offenbar nur hartes Eisen untersucht, wie auch aus einer Vergleichung mit dem folgenden hervorgeht.

Hartes Eisen.

Als Probestäbe für hartes Eisen dienten zwei Stücke desselben hart gezogenen Drahtes, wie er im Handel zu haben ist. Da beide fast gar keinen Unterschied in ihrer Magnetisirung aufwiesen, so werden hier nur die Resultate der Stabes Nr. 12 in Tab. V mitgetheilt (vgl. Fig. 2.).

1) G. Rössler, Electr. Zeitschr. p. 134. 1893.

Tabelle V.

Nr. 12. Harter Eisendraht.

\mathfrak{H}	k	\mathfrak{H}	k
0,028	6,04	0,506	6,76
0,055	6,03	0,582	6,87
0,103	6,05	0,684	7,05
0,141	6,15	0,829	7,36
0,185	6,23	0,894	7,43
0,220	6,26		
0,271	6,35	0,490	6,76
0,354	6,51	0,844	7,35
0,416	6,62	1,076	7,81
0,506	6,76	1,317	8,36
		1,696	9,23
0,353	6,51	1,982	9,87
0,417	6,63	2,383	10,82

Die Werthe von k werden von $\mathfrak{H} = 0,1$ bis $\mathfrak{H} = 1,07$ durch die Formel

$$\text{Nr. 12. } k = 5,88 + 1,76 \mathfrak{H}$$

dargestellt. Die unteren Werthe liegen hier umgekehrt wie bei dem raffinirten Stahl und weichem Eisen, höher als diese Gerade, allerdings nur wenig. Jenseits der angegebenen oberen Grenze liegen die Werthe auf einer Geraden, die eine grössere Neigung gegen die Abscissenachse besitzt.

Im ausgeglühten Zustande war der Magnetismus von Nr. 12 fast derselbe wie der von Nr. 8 (Tab. IV).

5. Ueber den Einfluss des primären Erregers auf Form und Intensität der electrischen Schwingungen im Lecher'schen System; von Richard Apt.

(Auszug aus der Berliner Inaugural-Dissertation des Verf.)

(Hierzu Taf. VI C.)

1. Zur Erzeugung electrischer Drahtwellen bedient man sich in der Regel der von Hertz angegebenen und von Lecher vervollkommeneten Anordnung. Zwei plattenförmige Capacitäten sind durch einen Draht zu einem System verbunden; in der Mitte ist dasselbe durch eine Funkenstrecke, die sogenannte primäre Funkenstrecke, unterbrochen. In diesem primären Erreger werden electrische Schwingungen dadurch erregt, dass man seine beiden Hälften mit den Polen eines Inductoriums verbindet. Durch den Oeffnungsinductionsstrom desselben auf eine hohe Potentialdifferenz gebracht, entladen sich diese durch die Funkenstrecke und die Art der Entladung wird stets eine oscillatorische sein, wenn der Widerstand des Systems einen gewissen Werth nicht übersteigt. Das System, welches besteht aus dem primären Erreger und den Zuleitungsdrähten von dessen Funkenstrecke bis zu den Polklemmen des Inductoriums, soll im Folgenden stets als *primäres System* bezeichnet werden. Den Platten des Erregers gegenüber stehen die gleich grossen oder auch kleineren secundären Platten, von denen parallele Drähte frei endigend in den Raum hinausgehen. Die secundären Platten nebst den Paralleldrähten mögen *secundäres System* genannt werden. Die Uebertragung der Schwingungen vom primären auf das secundäre System geschieht durch electrostatische Influenz. Eine andere Form des primären Erregers ist von Blondlot¹⁾ angegeben worden; bei ihr werden die Primärschwingungen durch electrodynamische Einwirkungen dem secundären Systeme mitgetheilt.

Auf den parallelen Drähten bilden sich durch Reflexion an den Enden stehende Wellen aus, und durch Verschieben einer Brücke auf denselben ist es möglich, die Knoten und Bäuche der Potentialschwankungen, also auch die Wellenlänge, zu ermitteln.

1) Blondlot, Compt. rend. 114. p. 283. 1892.

2. Ueber den Einfluss, welchen Veränderungen am primären System auf die Vorgänge im secundären System ausüben, liegen nur wenige, zumeist gelegentliche Beobachtungen und Bemerkungen¹⁾ vor, wobei schon hier das von Cohn und Herwagen²⁾ Gesagte hervorgehoben werden möge. (Vgl. Schluss der Arbeit.) Eine systematische Untersuchung dieses Einflusses enthält die vorliegende Arbeit. In dem ersten Theil derselben wird die Funkenstrecke constant gehalten und der die beiden Capacitäten verbindende Leiter variirt, in dem zweiten Theil wird dieser Leiter constant gehalten und die Beschaffenheit der primären Funkenstrecke variirt.

3. Die Methode zur Beobachtung der Schwingungen war die bolometrische.³⁾ Ueber die Enden der secundären Drähte waren zwei kleine Rubens'sche Flaschen geschoben, deren äussere Belegungen mit einem Dynamobolometer der von Paalzow und Rubens⁴⁾ angegebenen Form verbunden waren.

Es wurde nun entweder bei unverändert gelassenem primären System eine Brücke längs der secundären Paralleldrähte verschoben, oder es wurden bei festliegender Brücke am primären System Aenderungen vorgenommen.

Die Curven, welche im ersten Falle erhalten wurden, wenn man die Intensität als Ordinate, die Lage der Brücke als Abscisse auftrug, sollen als Resonanzcurven bezeichnet werden. Diejenigen, welche bei einer bestimmten Brückelage die Intensität als Function des variirten Bestandtheils des primären Systems angeben, mögen Intensitätscurven heissen.

I. Theil.

4. Vorläufige Versuche zeigten, dass schon kurze, geradlinige Drahtstücke von $\frac{1}{3}$ —1 mm Durchmesser, in die Zuleitung eingeschaltet, Intensitätsänderungen verursachten. Die

1) Vgl. Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890; A. Töpler, Wied. Ann. 46. p. 464 u. 642. 1892; Cohn u. Herwagen, Wied. Ann. 43. p. 343. 1891; Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 48. p. 549. 1893; E. Salvioni, Ricerche sull'ond. el. staz. Perugia 1893. Ueber die ausführliche Besprechung der Literatur vgl. meine Dissertation.

2) Cohn u. Herwagen, l. c. p. 368.

3) Rubens, Wied. Ann. 42. p. 154. 1891.

4) Paalzow u. Rubens, Wied. Ann. 37. p. 529. 1889.

Intensität wuchs bei Einschaltung bis zu einem Maximum und wurde dann bei weiterer Einschaltung geringer. Auch die Form des Drahtes hatte einen Einfluss; gewickelter Draht wirkte anders als geradlinig gestreckter von gleichem Widerstande. Hängt man Capacitäten, wie Stanniolblätter, an den Draht, so ändert sich ebenfalls die Intensität. Bei einer Wellenlänge von 4,5 m, die durch vierfache Ueberbrückung der secundären Drähte hergestellt war, verschoben sich auch die nahe dem Erreger befindlichen Knoten um 2–5 cm. Die im primären System an den Zuleitungsdrähten vorgenommenen Veränderungen beeinflussen also erstens die Intensität, zweitens die Knotenlage im secundären Leiter.¹⁾

Der Einfluss auf die Intensität wurde systematisch in folgender Weise ermittelt: Von der primären Funkenstrecke führten zunächst dünne 28 cm lange Drähte zu zwei fest auf einer Holzleiste angekitteten Klemmschrauben, und von diesen gingen parallele Drähte in 20 cm Abstand zu den Klemmen des Inductoriums (Fig. 1).²⁾ Diese Drähte, deren Länge 370 cm betrug,

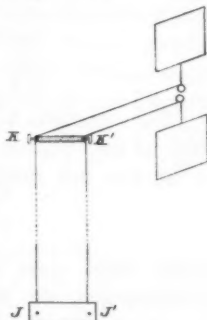


Fig. 1.

wurden nun um je 10 cm gekürzt und für jede Länge derselben bei sonst gleich bleibenden Verhältnissen die Intensität in dem secundären Leiter bestimmt. Da das Inductorium hierbei seine Lage stets änderte, so waren die directen magnetischen Einwirkungen desselben auf das Galvanometer nicht zu vermeiden; dieselben wurden vom Gesamtausschlage in jedem Falle abgezogen.

Die Ergebnisse sind in einer Curve (Fig. 2) zusammengestellt. Als Ordinaten sind die Galvanometerausschläge, als Abscissen die Längen KJ der parallelen Zuführungsdrähte aufgetragen. Die Wellenlänge, durch den Abstand zweier Brücken auf den Lecher'schen Drähten gemessen, betrug hierbei $246 + 16$ cm (die auf die Brücken anzurechnen sind).

1) Vgl. Lecher, l. c.; A. Töpler, l. c.

2) Diese Drähte sind in Fig. 1 verkürzt gezeichnet.

Die Curve zeigt einen stark ausgeprägten periodischen Verlauf und zwei sehr deutliche Maxima und Minima. Die im secundären Leiter beobachtete Intensität schwankt zwischen den extremen Werthen 25 und 290. Man sieht also, welchen grossen Einfluss das Mitschwingen der Zuleitungsdrähte hat. In Tabelle I sind L die Abscissen der Maxima bez. Minima, α die entsprechenden Galvanometerausschläge, δ die Abstände zweier aufeinander folgender Maxima oder Minima.

Tabelle I.

L	α	δ
125	26	65
190	280	60
250	118	60
310	170	

Der mittlere Abstand der Maxima und Minima δ_0 beträgt 62 cm, während die $\frac{1}{4}$ Wellenlänge $\lambda/4 = 65.5$ cm ist. Es ist also mit ziemlich grosser Annäherung

$$\delta_0 = \frac{\lambda}{4}.$$

Daraus folgt, dass die im secundären System beobachteten Schwingungen ein Maximum der Intensität besitzen, wenn die Länge der Zuleitungsdrähte ein ganzes Vielfaches von $\lambda/2$, ein Minimum, wenn sie ein ungerades Vielfaches von $\lambda/4$ ist.

Zu dem Einflusse des primären Systems auf die *Knotenlagen* bietet ein akustisches Analogon der Fall dar, dass man mit einem transversal schwingenden Stab A , den man anstreicht, ein transversal schwingendes Stäbchen a durch einen Steg S verbindet (Fig. 3). Dieser Fall lässt sich nach H. Warburg¹⁾ theoretisch behandeln und die Theorie zeigt in Uebereinstimmung mit dem Experiment, dass die Art des Zusammenhangs beider Stäbe die Lage der der Verbindungsstelle benachbarten Knoten auf a beeinflusst, die Lage der entfernteren dagegen ungeändert lässt. Aehnliches erhält man nach obigem in dem vorliegenden Falle electricischer Schwingungen.

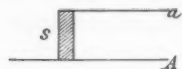


Fig. 3.

1) Warburg, Pogg. Ann. 136. p. 285. 1869.

5. Aus dem Vorhergehenden hat sich ergeben, dass man mit Vortheil die Zuleitungsdrähte so bemisst, dass das von ihnen gebildete System in Resonanz steht mit dem primären Erreger. Um die Verhältnisse in bequemer Weise variiren zu können, wurde folgende *symmetrische Anordnung* gewählt. Zwei quadratische Zinkplatten von je 20 cm Seitenlänge bilden die Capacitäten des primären Erregers; ihnen gegenüber stehen in 3,2 cm Abstand, durch Kautschukstopfen isolirt, die gleich grossen secundären Platten. Von diesen gehen in 7 cm Entfernung voneinander die Lecher'schen Drähte aus, während von den primären Platten eine ganz gleiche Drahtleitung zum Inductorium führt. (Fig. 4.) Diese Drähte mögen primäre Drähte genannt werden. Die Länge der beiden Drahtleitungen betrug je 426 cm. An den primären Drähten ist ein Funken-

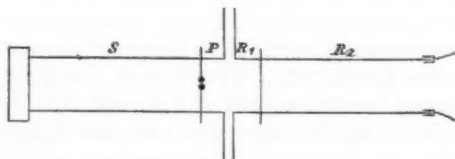


Fig. 4.

mikrometer mit metallischem Contact verschiebbar, dessen Stellung an einem unter den Drähten befindlichen Bandmaass abgelesen werden kann. Hierbei gelten die Primärplatten als Nulllage. Diese verschiebbare Funkenstrecke bildet die primäre Funkenstrecke. Sie theilt die primären Drähte in zwei Theile. Der eine Theil bildet zusammen mit den primären Platten den primären Erreger, der andere das System der Zuleitungsdrähte. Je nach der Lage der Funkenstrecke ist das Periodenverhältniss dieser beiden Theile ein ganz bestimmtes und durch die Verschiebung derselben lässt es sich beliebig variiren. An dem freien Ende der Lecher'schen Drähte befindet sich stets ein Potentialbauch; es fragt sich, ob auch an dem entsprechenden Punkte der primären Drähte, dort also, wo das Inductorium angeschlossen ist, ein solcher liegt. Zunächst könnte man gerade das Gegentheil annehmen, da ja dort die Paralleldrähte durch die secundäre Rolle des Inductoriums leitend überbrückt zu sein scheinen. Jedoch ist der scheinbare Wider-

stand dieser Rolle für die schnellen, electromagnetischen Schwingungen ein so ungeheurer, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

In der That lässt sich direct experimentell erweisen, dass sich am Inductorium ein Bauch befindet. Nennen wir den primären Erreger P , das System der Zuleitungsdrähte S , das der Lecher'schen Drähte von den Platten zur Brücke R_1 , von dort bis zum freien Ende R_2 (vgl. Fig. 4). Wir messen nun die einzelnen Theile so ab, dass P in Resonanz ist mit R_1 und R_2 und dass die Länge von S gleich ist der Länge von R_2 . Wenn dann jede Längenänderung von S eine Verminderung der Intensität von R_2 hervorruft, so ist S in Resonanz mit R_2 . Dies war nun bei den angestellten Versuchen in der That zu beobachten. Da am Ende von R_2 ein Bauch ist, so folgt daraus auch das Vorhandensein eines solchen am Ende von S .

Es wurden nun folgende drei Versuchsreihen gemacht.

1. wurden Brücke und Funkenstrecke gleichzeitig um den gleichen Betrag verschoben, die Brücke von den Platten nach dem freien Ende, die Funkenstrecke nach dem Inductorium zu;
2. wurde die Funkenstrecke festgelegt und die Brücke verschoben;
3. wurde die Brücke festgelegt und die Funkenstrecke verschoben.

Für jede Lage von Brücke bez. Funkenstrecke wurde bolometrisch die Intensität am Ende der Lecher'schen Drähte bestimmt. Die Ergebnisse sind in drei Curven dargestellt. Die Abscissen geben die Lage der Ueberbrückungen, wobei die Platten als Nulllage gerechnet sind, die Ordinaten die jeweilige Intensität der Schwingungen an.

Die die erste Versuchsreihe darstellende Curve (Fig. 5) zeigt im ganzen 9 Maxima von sehr scharf ausgeprägter Form. Ihre Lagen sind:

0 23 50 85 130¹⁾ 190 255 320 370.

Diese Maxima entsprechen solchen Lagen von Brücke und Funkenstrecke, für welche sich sämtliche vier Systeme in Resonanz befinden; nämlich das der Zuleitungsdrähte S , der pri-

1) Maxima 5a ist unsicher.

märe Erreger P , der secundäre Leiter von den Platten bis zur Brücke R_1 , und von dort bis zum freien Ende R_2 . S und R_2 einerseits, P und R_1 anderseits befinden sich in Resonanz, weil sie in ihren geometrischen Dimensionen völlig gleich sind. Da sich aber auch R_1 und R_2 in Resonanz befinden als durch eine Knotenlage der Brücke getrennte Theile der Paralleldrähte, so sind ersichtlich für die Maxima alle vier Systeme in Resonanz. Stört man dieselbe nun etwa dadurch, dass man über die Zuleitungsdrähte Stanniolfahnen hängt, so geht der maximale Ausschlag sofort zurück. Im Verhältniss zu der geringen Länge der Paralleldrähte ist die Zahl der Maxima eine sehr grosse; in gleicher Schärfe und mit derselben Uebersichtlichkeit des Entstehens lassen sie sich bei der gewöhnlichen Anordnung wohl kaum herstellen.

Die zweite Versuchsreihe entspricht der Knotenermittlung, wie man sie bei der gewöhnlichen Anordnung des Lecher'schen Systems erhält. Durch das Festlegen der Funkenstrecke hat der primäre Erreger P eine ganz bestimmte Schwingungsdauer erhalten und durch Verschieben der Brücke auf den Paralleldrähten und Aufsuchen der Maxima erhält man alle Systeme R_1 , R_2 , die untereinander in Resonanz stehen. Die Funkenstrecke wurde im Abstände 5 cm von den Platten auf den Paralleldrähten festgelegt. Bei dieser Lage war P auch in Resonanz mit dem System der Zuleitungsdrähte S . Die Curve a (Fig. 6) zeigt 7 Maxima bei den Brückenlagen:

0 25 45 180 250 310 360.

Eigentlich müsste das erste Maximum der symmetrischen Anordnung entsprechend sich bei einem Abstände von 5 cm zwischen Brücke und Platten befinden; dass dies nicht der Fall ist, ist eine Folge der verschiedenen Längen, die man auf Brücke und Funkenstrecke anzurechnen hat. Die Maxima 0, 180, 360 sind am stärksten; für diese Brückenlagen befinden sich alle vier Systeme miteinander in Resonanz. Das ergiebt für die Wellenlänge des primären Erregers

$$\lambda = 360 \text{ cm.}$$

Für die übrigen Brückenlagen befinden sich wohl R_1 mit R_2 und P mit S , aber nicht die ersteren zugleich auch mit den letzteren in Resonanz.

Die dritte Versuchsreihe zeigt unmittelbar den Einfluss, den eine Veränderung des primären Systems zur Folge hat. Auf den primären Drähten wurde die Funkenstrecke verschoben, während die Brücke fest auf dem Punkte 0 der Lecher'schen Drähte lag. Bei dieser Lage der Brücke waren R_1 und R_2 in Resonanz. Es ist natürlich sorgfältig darauf zu achten, dass die Länge der Funkenstrecke sich beim Verschieben während einer Versuchsreihe nicht ändert. Die Curve *b* (Fig. 6) zeigt wiederum eine Reihe deutlicher Maxima, doch sind sie nicht so intensiv wie in der zweiten Versuchsreihe.

Die höchsten Maxima geben diejenigen Lagen der Funkenstrecke an, für die Resonanz aller vier Systeme erreicht ist. Für die übrigen Maxima sind wiederum zwar P mit S und R_1 mit R_2 , aber nicht auch diese mit jenen in Resonanz. Der Abstand der höchsten Maxima von 180 cm entspricht ebenfalls einer Wellenlänge von

$$\lambda = 360 \text{ cm.}$$

Man kann demnach die Wellenlänge nicht nur durch Verschieben der Brücke auf den secundären, sondern auch durch Verschieben der Funkenstrecke auf den primären Drähten bestimmen. *Funkenstrecke und Brücke sind vollkommen entsprechend und miteinander vertauschbar.* Das System der primären Drähte von der Funkenstrecke zum Inductorium entspricht dem der secundären Drähte von der Brücke zum freien Ende.

Werfen wir noch einen Blick auf die Knotenlage in den drei Fällen:

1.	0	23	50	85	130	190	255	320	370
2.	0	25	—	—	145	180	250	310	360
3.	0	40	—	—	130	180	250	310	360

Die Lagen der letzten vier Knoten stimmen in 2. und 3. völlig überein; nicht so entsprechend dem oben Gesagten, die Lage der der Verbindungsstelle beider Systeme benachbarten Knoten. Berechnet man die Lage der Knoten nach Rubens¹⁾ unter der Annahme, dass die längs der Paralleldrähte sich fortpflanzenden Schwingungen die Eigenschwingungen des secundären Systems sind, so findet man die vom primären System

1) Rubens, Wied. Ann. 42. p. 154. 1891.

entfernteren Knoten an den berechneten Stellen, die ihm benachbarten nicht.

6. Nach Feststellung der Thatsache, dass Funke und Brücke vertauschbar sind, schien es für die späteren Untersuchungen von Interesse zu sein, zu ermitteln, ob der Widerstand der Brücken einen Einfluss auf die Intensität der Schwingungen und die Lage der Knoten ausübt. Zu diesem Zwecke wurde die Vertheilung der Intensität längs der Lecher'schen Drähte bei festliegender Funkenstrecke bestimmt mit gleich langen Brücken aus: Kupferdraht, 1 cm starker Lampenkohle und verdünnter Schwefelsäure in einem 3 mm weiten Glasröhrchen. Der Contact mit den Paralleldrähten wurde durch geeignet gebogene Kupferdrähte hergestellt.

Die erhaltenen Resonanzcurven zeigt Fig. 7. Zwischen den mit dem Kupferbügel und mit dem Kohlebügel erhaltenen Curven ist trotz der grossen Widerstandsdifferenz nur ein sehr geringer Intensitätsunterschied zu Gunsten der ersteren wahrzunehmen. Auch die Schärfe der Maxima und die Lage der Knoten ist die gleiche. Dagegen giebt der Schwefelsäurebügel ein nicht so deutliches Bild. Die beiden schon früher erwähnten unregelmässig auftretenden Knoten sind gänzlich ausgefallen. Mit zunehmender Entfernung vom Erreger nähern sich die drei Curven; sie sind daher auch nur bis zur Länge 200 der Paralleldrähte angegeben.

Der Widerstand der Brücken zeigt also, wenn er nicht zu gross wird, nur geringen Einfluss auf die Intensität, keinen auf die Vertheilung der Knoten im Resonator. Dieses Resultat bietet eine gute Bestätigung der Ergebnisse, zu denen die nach Abschluss dieser Arbeit veröffentlichten theoretischen Untersuchungen des Hrn. Drude¹⁾ geführt haben.

II. Theil.

7. Auch über die Frage, wie die Intensität der im secundären Leiter beobachteten Schwingungen von der Art der Anregung abhängt, liegen nur wenige Versuche vor. Ausser einigen gelegentlichen Bemerkungen über die günstigste Länge der primären Funkenstrecke und den Arbeiten von Sarasin

1) Drude, Wied. Ann. 60. p. 1—46. 1897.

und de la Rive¹⁾ und Bauernberger²⁾, die beide über die Intensität electrischer Schwingungen in dem speciellen Falle handeln, dass der primäre Funke in Oel überspringt, wird nur in der bereits citirten Arbeit von A. Töpler³⁾ dieser Gegenstand ausführlicher untersucht.⁴⁾

Zudem scheint mir ein Factor bisher so gut wie gar nicht experimentell berücksichtigt worden zu sein, nämlich der, dass die Bedingungen zur Erzielung günstigster Intensität verschieden sind, je nach der Beobachtungsmethode, die man anwendet. Die verschiedenen Methoden zur Beobachtung electrischer Schwingungen lassen sich in zwei Gruppen theilen. Die erste Gruppe umfasst alle diejenigen Methoden, bei denen die maximale Potentialdifferenz an den Bäuchen der electrischen Kraft gemessen wird. Die Hertz'sche Methode der Secundärfünkchen und die Modificationen derselben gehören zu dieser Gruppe. Zweitens kann man auch die mittlere Energie der Schwingungen oder ihren Integraleffect messen. Methoden dieser Art sind die des Hrn. Rubens⁵⁾ mittels des Dynamobolometers, die des Hrn. Klemencic⁶⁾ mit dem Thermoelement und die des Hrn. Francke⁷⁾ mit dem Electrometer.

Für die vorliegende Untersuchung, bei der beide Beobachtungstypen berücksichtigt werden sollten, wurde die Methode der Secundärfünkchen und die bolometrische gewählt, und es soll als Maass der Intensität im ersten Falle die Länge der Secundärfünkchen, im zweiten die Grösse des galvanometrischen Ausschlags angesehen werden.

8. Die Intensität electrischer Drahtwellen von bestimmter Wellenlänge ist im wesentlichen von zwei Factoren abhängig; erstens von der Form des angewandten Erregers, und zweitens von den Bedingungen, unter denen der primäre Funke zu

1) Sarasin u. de la Rive, *Compt. rend.* **115.** p. 339—40. 1892.

2) Bauernberger, *Wien. Ber.* **102** 2a. p. 782. 1893.

3) A. Töpler, *l. c.*

4) Die zweite Arbeit von E. Wiedemann u. Ebert (*Wied. Ann.* **49.** p. 1), in der gelegentliche Untersuchungen über denselben Gegenstand mitgetheilt werden, kam erst nach Abschluss dieser Untersuchungen zu meiner Kenntniss.

5) Rubens, *Wied. Ann.* **42.** p. 154. 1891.

6) Klemencic, *Wied. Ann.* **42.** p. 416. 1891.

7) Francke, *Wied. Ann.* **44.** p. 713. 1891.

Stande kommt. Die Dicke der secundären Drähte und ihr gegenseitiger Abstand spielen nur eine untergeordnete Rolle.

9. Wir haben bereits früher auf die zwei typischen Formen des Erregers hingewiesen, den von Lecher und den von Blondlot. Hier tritt nun, wenn es sich um die Anwendung dieser oder jener Form zur Erzeugung möglichst intensiver Schwingungen handelt, der Einfluss der Beobachtungsmethode in entschiedener Weise auf. Der Blondlot'sche Erreger besitzt ja allgemein den Vorzug, dass infolge der gesteigerten Selbstinduction und der geschlossenen Form seine Dämpfung gering ist; dazu kommt, dass durch die grosse Nähe des primären und secundären Drahtes die electrodynamische Einwirkung auf den letzteren zwar eine sehr intensive ist; infolge der kleinen Capacität der ganzen Anordnung wird aber auch nur eine geringe Electricitätsmenge in Bewegung gesetzt. Beim Lecher'schen Erreger verhält es sich umgekehrt. Hier wird infolge des grösseren Abstandes von primären und secundären Platten der Potentialunterschied auf den Paralleldrähten zwar geschwächt, dafür tritt aber wegen der bedeutenden Capacität eine grosse Electricitätsmenge auf. Für die Erzielung grosser Potentialdifferenzen wird also die Blondlot'sche, für bolometrische Beobachtungen die Lecher'sche Anordnung empfehlenswerther sein. Die Versuche haben dies vollkommen bestätigt.

Während die beobachteten Secundärfünkchen für gleiche Wellenlängen beim Lecher'schen Erreger im Maximum eine Länge von 1,8 mm hatten, konnte man (unter sonst gleichen Verhältnissen) mit dem Blondlot'schen Erreger bis auf 3 bis 3,5 mm kommen. Wenig empfindliche Geissler'sche Röhren, die beim Lecher'schen Erreger nicht mehr ansprachen, leuchteten beim Blondlot'schen sehr intensiv. Dagegen zeigte sich der bolometrische Effect beim Lecher'schen Erreger stets wesentlich stärker als beim Blondlot'schen.

Nachdem so der Wirkungsunterschied beider Erregerformen ermittelt war, ist im Folgenden stets die Lecher'sche Anordnung und zwar in der vorher beschriebenen symmetrischen Form angewandt worden.

10. Als Mittel zur Anregung der Schwingungen im primären Kreise wird in der Regel das Inductorium angewendet.

Von wesentlicher Bedeutung ist der Unterbrecher desselben. Es war, wenn der Primärfunke in Luft übersprang, die maximale Intensität im Mittel, bolometrisch gemessen:

beim Deprez-Unterbrecher: 93,

beim Wagner'schen Hammer: 9.

Andererseits gab der Wagner'sche Hammer 2—3 mal so lange Secundärfünkchen als der Deprez-Unterbrecher. Weit weniger auffallend sind die Unterschiede, wenn sich der Primärfunke in Oel bildet. Es war dann bolometrisch im Mittel:

Deprez-Unterbrecher: 333,

Wagner-Hammer: 287.

Die Erklärung dieser Versuche ist sehr einfach. Der Wagner'sche Hammer unterbricht eine verhältnissmässig geringe Anzahl Mal in der Secunde, aber die Unterbrechung ist stets eine vollständige, sodass der Inductionsstrom auf sein volles Potential ansteigen kann. Man hat hier eine hohe Potentialdifferenz, aber nur geringe Electricitätsmenge; dementsprechend wird man grossen Potentialeffect, geringe bolometrische Wirkung erhalten.

Beim Deprez-Interruptor liegen die Dinge gerade umgekehrt. Hier findet die Unterbrechung zwar weit öfter statt als beim Wagner'schen Hammer, dagegen ist die maximale zu erreichende Schlagweite viel geringer, das Potential vermag nicht, sehr hohe Werthe anzunehmen. Wir werden also hier grossen bolometrischen Effect, aber nicht so starke Secundärfünkchen bekommen müssen.

11. Die Beschaffenheit des primären Funkens hat den grössten Einfluss auf die Intensität der Schwingungen. Bei seiner hohen Bedeutung wurde deshalb dieser Punkt am eingehendsten behandelt.

Die Untersuchung erstreckte sich auf den Einfluss von Grösse und Material der Kugeln, auf das Dielectricum, in dem der Funke sich bildet, auf den Druck, unter dem er steht, sowie auf einige weitere Nebenumstände. Die Resultate führen dazu, die Ergebnisse in zwei Abschnitten mitzuthellen, im ersten die, welche sich auf die Bildung des Funkens in Gasen

beziehen, im zweiten diejenigen, welche sich auf die in flüssigen Isolatoren übergehenden Funken erstrecken.

a) Funke in Gasen.

Zunächst wurde festgestellt, dass die Grösse der Polkugeln ohne merklichen Einfluss auf die Intensität ist: wenn der Radius derselben gross ist gegen ihren Abstand, so ist der für den Funken in Betracht kommende Theil als eben anzusehen. Auch das Material der Kugeln ist ziemlich belanglos; der zuweilen erwähnte Vorzug von Zinkkugeln trat bei meinen Versuchen nicht hervor. Beim Ueberspringen des Funkens in Gasen sind Platinkugeln am empfehlenswerthesten, weil die Oxydation bei ihnen verhindert wird.

Für die Untersuchung in verschiedenen Gasen war es nothwendig, den Funken in ein geschlossenes Gefäss zu bringen.

Zu dem Zwecke wurde ein Gefäss aus starkem Glas von der aus Fig. 8 ersichtlichen Form und den dort angegebenen Dimensionen verwandt. Die Verengungen waren durch Gummistopfen *G* abgeschlossen, in deren Durchbohrungen Kupferstangen verschiebbar

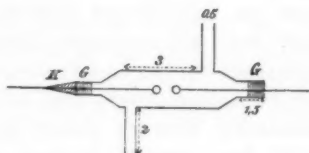


Fig. 8.

waren, welche die Polkugeln trugen. Als solche dienten Messingkugeln von 1 cm Durchmesser, deren der Funkenstrecke zugewandte Seiten mit Platinhauben versehen waren. Von den seitlichen Ansatzröhren dient das eine zum Zuführen des Gases, an das andere war ein Manometer angeschlossen. Die positive Stange war dauernd festgekittet; die negative war mit Gummikitt *K* überzogen, der, durch die Stromwärme weich gemacht, ein luftdichtes Verschieben der Stange erlaubte.

Die bei den aufgenommenen Intensitätscurven erhaltene maximale Intensität wurde stets mit der maximalen Intensität in Luft bei Atmosphärendruck verglichen, die immer wieder neu bestimmt wurde.

Ueber die Abhängigkeit der Intensität von der Funkenlänge, wenn der Funke in gewöhnlicher Luft unter Atmosphärendruck übergeht, geben Tab. 2a und 2b Auskunft.

a) bezieht sich auf bolometrische Beobachtung, b) auf Messung von Secundärfunkchen, δ ist die Länge des Primärfunkens in mm, α die Intensität.

Tabelle 2.

	δ	α		δ	α in mm
a)	0,5	58	b)	0,6	0,24
	1,0	410		1,1	1,46
	1,2	500		1,7	1,84
	1,5	480		2,3	1,72
	2,0	265		2,8	1,18
	2,5	223		3,9	0,72
	3,0	122			
	3,5	100			
	4,0	37			

Ich bemerke, dass die günstigste Funkenlänge auch unter gleichen Verhältnissen nicht ganz constante Werthe hat, sondern um 0,2—0,3 mm differirt. Für bolometrische Messungen kann man als günstigste Länge unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Funkenstrecke von 1,2—1,4 mm ansehen, für Funkenmessungen eine solche von 2,0—2,2 mm. Bei bolometrischer Messung nimmt die Intensität sehr schnell zu und sinkt dann ziemlich langsam mit Vergrößerung der Funkenstrecke.

Bei verminderten Drucken ergaben sich folgende Resultate: (A bedeutet stets den Maximalausschlag in Luft bei Atmosphärendruck, bolometrisch gemessen.)

Tabelle 3.

Druck: 55 cm		Druck: 37 cm		Druck: 23 cm	
δ	α	δ	α	δ	α
0,5	67	0,5	67	0,5	36
0,8	80	0,8	93	0,8	48
1,0	147	1,0	85	1,0	50
1,2	167	1,2	106	1,2	58
1,4	160	1,4	106	1,4	70
1,6	135	1,6	80	1,6	47
2,0	113	2,0	48	2,0	34
$A = 168$		$A = 140$		$A = 162$	

Mit sinkendem Druck nimmt die Intensität ab und der Funke verliert sein „actives“ Aussehen. Die günstigste Funken-

länge wird jedoch nicht sehr viel grösser, sondern bleibt merklich constant. Die Intensitätscurven (Fig. 9) werden mit sinkendem Druck immer flacher; der Einfluss der Funkenlänge wird geringer und das Optimum weniger ausgeprägt.

Die Versuche bei höheren Drucken sind enthalten in:

Tabelle 4.

Druck: 99 cm		Druck: 117 cm		Druck: 130 cm	
δ	α	δ	α	δ	α
0,5	32	0,5	52	0,5	100
0,7	77	0,7	58	1,0	252
1,0	130	1,0	182	1,2	240
1,2	184	1,2	182	1,5	230
1,4	167	1,4	150	2,0	200
1,6	127	$A = 150$		$A = 185$	
2,0	67				
$A = 150$					

Compression der Luft wirkt demnach fördernd auf die Intensität. Die glänzend weisse Farbe des Funkens deutet auf seine grössere „Activität“ hin. Die günstigste Länge der Funkenstrecke wird mit der Erhöhung des Druckes etwas kleiner.

Eine Knotenverschiebung auf den Lecher'schen Drähten war bei den Druckänderungen nicht wahrzunehmen.

Es wurde endlich auch der Einfluss der Feuchtigkeit untersucht. Es betrugen die maximalen Ausschläge:

Tabelle 5.

Luft getrocknet durch H_2SO_4 und $CaCl_2$	280	270	260	270
gewöhnliche Luft	170	180	220	200
feuchte Luft	110	67	80	100

Die Luft wurde hierbei mittels eines Blasebalges durch das die Funkenstrecke enthaltende Gefäss hindurchgeblasen.

Feuchtigkeit setzt also sowohl die Intensität wie die Constanz der Schwingungen herab. Wahrscheinlich rührt dies her von einer Herabsetzung der Verzögerung.

Von anderen Gasen wurden untersucht: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Leuchtgas. Sämmtliche Gase wurden durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. Die hier erhaltenen Resultate waren nicht wesentlich von den bei Luft erhaltenen

verschieden. Nur bei Leuchtgas ergab sich bei sehr kleinen Funkenstrecken ein beträchtliches Ansteigen der Intensität.¹⁾

b) Primärfunke in Flüssigkeiten.

Das Mittel, den Primärfunken in einem flüssigen Isolator überspringen zu lassen, wurde zuerst von Sarasin und de la Rive²⁾ als eine wesentliche Verbesserung in der Technik der Hertz'schen Schwingungen angegeben. Später hat Bauernberger³⁾ bei verschiedenen Oelen die Erscheinungen quantitativ verfolgt; da seine Beobachtungen sich jedoch nur auf electrometrische Messungen beziehen, so sind sie ohne weiteres nicht zu verallgemeinern. Meine Versuche wurden in der Weise angestellt, dass nicht nur die Höhe der Amplituden, sondern der ganze Verlauf der Schwingung in den secundären Drähten beobachtet wurde. Die Polstangen des hier angewandten Funkenmikrometers waren senkrecht nach unten gebogen, sodass die Kugeln von oben in den mit Oel gefüllten Trog tauchten.

Was das Material der Kugeln betrifft, so erwiesen sich hier die Platinkugeln nicht geeignet. Durch den Funken zer setzt sich das Petroleum in Kohle und Wasserstoff. Da man es mit sehr kleinen Funken zu thun hat, so sind die aufsteigenden Wasserstoffblasen nützlich, indem sie das Ansammeln von Kohle in der Funkenstrecke erschweren. Wendet man nun Platinkugeln an, so beobachtet man so gut wie gar keine Gasbläschen mehr, indem der Wasserstoff von den Platinkugeln occludirt wird. Die Kohle kann sich daher ungehindert ansetzen, und es ist ganz unmöglich, sehr kleine Funkenstrecken dauernd zu erhalten. — Zinkkugeln gewährten auch hier keinen ersichtlichen Vorthail. Die Versuche wurden stets mit Messingkugeln von 1,5 cm Durchmesser angestellt.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit der Intensität der Schwingungen von der Länge der primären Funkenstrecke ermittelt. Für bolometrische Beobachtung gilt hier folgendes: Die günstigste Intensität erzielt man, wenn man den Primär-

1) Vgl. darüber meine Dissertation, Berlin 1897.

2) Sarasin u. de la Rive, l. c.

3) Bauernberger, l. c.

funken so klein macht wie irgend möglich. Sobald man beim Auseinanderschrauben der vorher zum Contact gebrachten Polkugeln am veränderten Geräusch des Inductoriums und dem Aufsteigen von Gasblasen in der Flüssigkeit den Durchgang der Entladungen merkt, hat man bereits die günstigste Schlagweite erreicht. Ihre Länge beträgt ca. $\frac{1}{20}$ mm; sie konnte mit dem benutzten Funkenmikrometer nicht mehr genau bestimmt werden. Tab. 6 zeigt die Abnahme der Intensität bei grösserer Funkenlänge.

Tabelle 6.

δ	α
0,1	143
0,2	92
0,3	60
0,5	34
0,7	13

Es ist nun aber nicht zweckmässig, auf die günstigste Funkenlänge einzustellen, weil sich bei der Kürze derselben sehr bald Kohlefäden zwischen den Kugeln bilden. Bei einer Funkenlänge von 0,1 mm, die noch hinreichend grosse Intensität liefert, hält sich die Funkenstrecke sehr lange gut, ohne dass ein Putzen erforderlich ist.

Ganz andere Ergebnisse erhält man bei der Beobachtung mit Secundärfünken. Hier muss die Funkenstrecke so gross gemacht werden, wie irgend möglich. Bei dem angewandten Inductorium war diese maximale Länge 1—1,2 mm. Bei kleiner Schlagweite, wo man bei bolometrischer Messung die grösste Intensität erhält, sind weder Secundärfünken wahrzunehmen noch leuchten selbst empfindliche Geissler'sche Röhren. Das Resultat des Hrn. Bauernberger, der die electrometrische Methode anwandte, steht in der Mitte zwischen diesen beiden. Er fand als günstigste Länge 0,8 mm bei 1,2 mm maximaler Schlagweite. Bildet man das Verhältniss q der günstigsten Schlagweite zur maximalen, so ist:

Tabelle 7.

Beobachtungsmethode	q
Bolometer	ca. $\frac{1}{25}$
Electrometer	$\frac{2}{5}$
Secundärfünken	1

Vergleichen wir nun die maximalen Intensitäten, die unter gleichen Versuchsbedingungen beim Ueberspringen des Funkens in Luft und in Petroleum erhalten wurden, so zeigt sich, dass in der Regel in letzterem Falle die Intensität eine weit grössere ist, als im ersteren. Der Kürze halber wollen wir in diesem den Funken als Luftfunken, in jenem als Oelfunken bezeichnen. So waren die in einem Falle erhaltenen Mittelwerthe einer bolometrischen Messung:

Tabelle 8.

Funkendielectricum	Ausschlag
Luft	120
Petroleum	421
Xylol	345
Vaselinöl	342

Durchschnittlich war die Intensität bei Anwendung von Petroleum etwa viermal so gross wie bei Luftfunken. Der Hauptwerth des Petroleumfunkens liegt aber in seiner grossen Constanz und Regelmässigkeit, die sich Stunden lang erhält. Es kann deshalb die Anwendung desselben bei bolometrischen Messungen in jeder Hinsicht empfohlen werden.

Handelt es sich um die Messung maximaler Potentialdifferenzen, so sind die sich darbietenden Vortheile geringer; trotzdem ergeben sich auch hier günstigere Resultate als bei Luftfunken. Ein Theil der hier erhaltenen Resultate bietet eine gute Bestätigung von Ergebnissen, zu denen H. Bjerknes¹⁾ früher auf theoretischem Wege gelangt war.

Eine eigenthümliche Wirkung der primären Funkenstrecke zeigt sich noch in der Erscheinung, dass die Lage der Knoten auf den Lecher'schen Drähten eine andere ist, je nachdem sich der Funke in Luft oder in Oel bildet. In Fig. 10 sind zwei Resonanzcurven dargestellt, von denen *a* sich auf einen Luftfunken, *b* auf einen Petroleumfunken bezieht. Dieselben sind so erhalten, dass die Funkenstrecke fest 5 cm von den Platten entfernt lag und die Brücke verschoben wurde. Die Intensitäten sind hier nicht vergleichbar, da bei verschiedener

1) Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 143. 1895.

Empfindlichkeit des Bolometers beobachtet wurde. Es ist die Lage der Maxima in

<i>a</i> :	0	25	145	180	250	310	370
<i>b</i> :	5	45	73	130	190	255	315
						370	

Während wieder die vier letzten Maxima nur geringe Verschiebungen aufweisen, zeigen die übrigen Knoten, die dem Erreger nahe liegen, in *a* und *b* sehr verschiedene Lagen.

Der Versuch zeigt ferner, dass die Knotenverschiebungen nur auftreten, wenn die Funkenstrecke in Petroleum sehr klein ist; je grösser sie wird, um so mehr nähern sich die Lagen der Maxima denen, die sie bei Luftfunken haben, und bei grosser Funkenstrecke fallen sie fast gänzlich mit diesen zusammen. Fig. 11 veranschaulicht dies deutlich. *a* bezieht sich auf einen sehr kleinen Petroleumfunken, *b* auf einen mittlerer Grösse (0,3 mm), *c* auf einen sehr grossen (1 mm) und *d* auf einen Luftfunken. Ein sehr grosser Petroleumfunken ertheilt also dem primären System ungefähr dieselbe Wirksamkeit im Gesamtsystem, wie ein Luftfunken günstigster Länge.

Aus der Thatsache, dass die Knotenverschiebungen nur bei kleinen Petroleumfunken auftreten, folgt sogleich, dass man bei Messungen maximaler Potentialdifferenzen, wo man mit einem grossen Primärfunken arbeitet, dieselben nicht wahrnimmt.

12. Ich fasse im Folgenden die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchungen noch einmal zusammen:

1. Die Lecher'sche, aus primärem und secundärem System bestehende Anordnung ist in Uebereinstimmung mit der von Cohn und Herwagen¹⁾ geäusserten Auffassung als ein einziges schwingendes System anzusehen, welches an den Brücken des secundären Leiters und an der Funkenstrecke Knoten der Potentialschwankung besitzt. Bei irgend welcher Erregung an der Funkenstrecke finden Maxima der Schwingungsintensität jedesmal dann statt, wenn die durch die Brücken gebildeten Abtheilungen des secundären Leiters untereinander und mit den beiden Abtheilungen, in welche das primäre System durch die Funkenstrecke getheilt wird, in Resonanz stehen.

1) Cohn u. Herwagen, l. c.

2. Je weiter man sich auf den secundären Drähten vom primären System entfernt, um so geringer werden die Knotenverschiebungen bei Veränderungen am primären System.

3. Springt der Primärfunke in Gasen über, so wird die Intensität bei Druckerniedrigung geschwächt, bei Druckerhöhung verstärkt gegen die Intensität bei Atmosphärendruck.

4. Beim Luftfunken findet das Maximum des Integralwerthes der Schwingungsenergie (bolometrische Messung) bei kleinerer Funkenlänge statt als der Maximalwerth der Schwingungsamplitude. (Beobachtung mittels Secundärfünkchen.)

Beim Oelfunken entspricht das Optimum des Integralwerthes der kleinsten, das Optimum der Schwingungsamplitude der grössten möglichen Funkenlänge.

5. Wenn der Primärfunke in Oel überspringt, so ändert sich bei kleiner primärer Funkenstrecke die Knotenlage auf den Lecher'schen Drähten gegen die Knotenlage bei Luftfunken.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Warburg für die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen und für seine werthvollen Rathschläge bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

6. Ueber Luminescenz; von W. Arnold.

Inhalt: I. Wirkung der Kathodenstrahlen. II. Photoluminescenz. III. Triboluminescenz. IV. Röntgenstrahlen; a) Luminescenz unter deren Einfluss, b) Weitere Beobachtungen über Röntgenstrahlen. V. Becquerelstrahlen. VI. Kanalstrahlen. a) Luminescenzerscheinungen. b) Electriche Wirkungen. c) Energie der Kanalstrahlen. VII. Entladungsstrahlen.

In neuerer Zeit haben diejenigen Leuchterscheinungen, bei denen ohne entsprechende Temperaturerhöhung eine Emission von Licht stattfindet, „die Luminescenzerscheinungen“¹⁾ in steigendem Maasse die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen behandeln Luminescenzerscheinungen von reinen Substanzen und sogenannten festen Lösungen, d. h. festen Substanzen, in denen eine kleine Menge einer anderen festen Substanz in derselben Weise gleichmässig vertheilt ist, wie dies bei *flüssigen* Lösungen der Fall ist. Die Luminescenzerscheinungen zerfallen je nach der Art der erregenden Ursache in verschiedene Arten. Ich habe zur Erregung verwendet: Licht-, Kathoden-, Röntgen-, Becquerel-, Kanal- und Entladungsstrahlen.

Eine grosse Anzahl von Substanzen ist von den Hrn. E. Wiedemann und G. C. Schmidt²⁾ auf eine Reihe von Luminescenzerscheinungen untersucht worden, und auf deren Anregung ist auch die folgende Arbeit entstanden.

Zunächst sind nacheinander die Wirkungen der verschiedenen Strahlenarten behandelt und zum Schlusse die Ergebnisse zusammengefasst. Wegen zahlreicher bei den Versuchen gefundenen Einzelheiten sei auf meine Dissertation³⁾ verwiesen. Eine Reihe der mitgetheilten Resultate sind vorläufig an verschiedenen Orten veröffentlicht worden.⁴⁾

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**. p. 446. 1888; **37**. p. 177. 1889.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 201. 1895.

3) W. Arnold, Ueber Luminescenz, Dissertation, Erlangen 1896; hier ist auch die ältere Literatur angegeben.

4) W. Arnold, Zeitschr. f. Electrochem. **27**. p. 602. 1896; Apothekerztg. **53**. p. 37, 41. 1896; Südd. Apothekerztg. **37**. p. 19, 50.

I. Wirkung der Kathodenstrahlen.

Zu den Versuchen diente der von E. Wiedemann und G. C. Schmidt construirte Apparat.¹⁾ (Fig. 1.)

Die Substanzen befanden sich in Hornringen von 3 mm Durchmesser, die auf einem Glimmerstreifen mit Wachs befestigt waren; derselbe wurde in ein 40 cm langes und etwa 3,5 cm weites Glasrohr R eingeschoben, das an seinem einen Ende durch den eingeschliffenen Stöpsel s_0 verschlossen war. Durch den Schliff s_1 war R mit einer Quecksilberluftpumpe

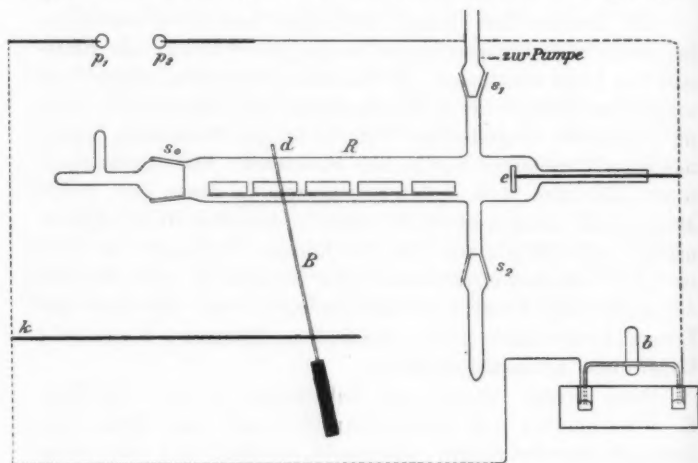


Fig. 1.

verbunden. Das Rohr R enthielt nur eine Electrode e , die andere entstand unter einem Kupferdraht d , der sich an einem isolirenden Griff auf einen isolirten Metallstab k verschieben lässt. Die Electroden e und k waren gewöhnlich mit den Polen einer 20 plattigen Influenzmaschine verbunden; die Versuche wurden auch mit einem Ruhmkorff von 20 cm Funkenlänge wiederholt. Bei dieser Anordnung entstehen kräftige Kathodenstrahlen. Um ein Nachleuchten zu erkennen, schloss man den Strom bei b plötzlich. Zum Nachweis der Thermoluminescenz

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 604. 1895.

wurden die Körper nach der Belichtung in ein stark erhitztes Reagenzglas geworfen.

Zur Demonstration in Vorlesungen schmilzt man zweckmässig die Substanzen in eine Röhre¹⁾, Fig. 2, mit einer Electrode *a* ein, auf die man bei *B* die andere Electrode aufsetzt. In diesen Röhren kann man auch die sogenannten Nachfarben von Chlornatrium etc. zeigen. Beim Erhitzen dieser Röhren

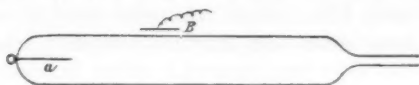


Fig. 2.

im Bunsenbrenner tritt eine etwa vorhandene Thermoluminescenz sehr schön auf.

Bei den Untersuchungen wurden insbesondere Sulfide, Selenide, Cyanide und Wolframate mit und ohne Zusätze berücksichtigt, ferner versucht in Sulfate Salze seltener Metalle, wie Molybdän, Beryll, Caesium, Thorium, Rubidium, Thallium, Tellur, Vanadin, als gelöste Körper einzubetten.

a) Sulfide, Selenide und Telluride.

Sulfide waren es wohl, die zuerst durch ihre schöne Phosphorescenz die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich zogen.

Zur Darstellung der Sulfide der alkalischen Erden wurden die reinen Oxyde bez. Carbonate mit Schwefel geglüht, eventuell die Sulfate mittels Kohle zu Sulfiden reducirt.

Zinksulfid. Eine Mittheilung über die Darstellung des Zinksulfids dürfte darum von Interesse sein, weil es zur Untersuchung der infrarother Strahlen benutzt wird und man bisher glaubte, dass die hierzu geeignete Modification nur die auf dem complicirten Wege von Sidot gewonnene Blende sei. Es gelang mir, luminescirende Zinksulfide auf folgenden Wegen darzustellen: 1. Erhitzen von metallischem Zink mit Zinnober, 2. von Zinkoxyd in Schwefelwasserstoffgas, 3. von Zinksulfat mit Schwefel und Kohle, 4. durch Füllen mit Schwefelwasserstoffgas aus einer ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid,

¹⁾ Diese Röhren sind mit den verschiedensten luminescirenden Substanzen und eingeschmolzenen Platinelectroden vom Universitätsmechaniker Böhner in Erlangen zum Preise von 2 Mark 50 Pfennig zu beziehen.

Erhitzen bis zur Weissgluth, Waschen und abermaliges wiederholtes Glühen. Je nach der Art der Darstellung waren die Eigenschaften etwas verschieden. Während die auf trockenem Wege dargestellten Zinksulfide nur ein schwaches Leuchten zeigten, leuchtete das auf nassem Wege bereitete und mehrfach geglühte Sulfid sehr stark. Die grüne Luminescenz aller dieser Sulfide wurde nach einer vorherigen Belichtung mit gewöhnlichem Licht durch infraroth Strahlen zuerst angefacht, um dann unter dem Einfluss derselben schnell abzuklingen.

Als *feste Lösungen* in Zinksulfid leuchteten die Sulfide von Li—Cr—Cd grün, Cu blau, von Fe, Pb, Sr und Ag nicht.

Nur bei den Sulfiden der Gruppe der Erdalkalimetalle und des Magnesiums konnte eine Kathodo- und Thermoluminescenz nachgewiesen werden. Nachleuchten war stets vorhanden und bei einzelnen, wie bei Zinksulfid, von langer Dauer.

Bei Sulfiden von As—Sb—Cu—Ag—Hg—Th—Cs—Sn—Pb—Bi—Vd—Wo—Mn—Fe—Co konnte eine Luminescenz nicht beobachtet werden.

Während die Sulfide und deren feste Lösungen mit zu den schönst luminescirenden Körpern gehören, ist diese Eigenschaft bei den nahe verwandten *Seleniden* und deren festen Lösungen nur sehr schwach entwickelt, Nachleuchten und Thermoluminescenz fehlt gänzlich.

Telluride konnten *nicht* zum Leuchten erregt werden.

b) Cyanide.

Cyanide von Ba—Zn—Cu—Na—Pb—K zeigen in reinem Zustande eine schwache Kathodoluminescenz, sie sind also nur sehr schwach erregbar.

c) Wolframate.

Dieselben haben dadurch, dass der zur Fluoroskopie in den Röntgenstrahlen viel benutzte Scheelit zu denselben gehört, ein besonderes Interesse. Die Wolframate der Erdalkalien leuchten in den Kathodenstrahlen blau, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ und MnWO_4 rosa, K_2WO_4 und Na_2WO_4 weissblau, ZnWO_4 und PbWO_4 und die Wolframbronzen nicht. Von den Wolframatzen zeigen sonach vor allem die Salze der Alkalien und Erdalkalimetalle

Kathodoluminescenz, ein Nachleuchten und eine Thermoluminescenz zeigen jedoch nur die Salze der Erdalkalien.

Versuche über das Leuchten *fester Lösungen* von Wolframaten ergaben folgendes: $\text{CaWO}_4 + \text{CuWO}_4$ leuchtete prachtvoll blau, dabei nahm von einer gewissen Grenze das Leuchten bei grösserem Kupferzusatz ab, $\text{CaWO}_4 + \text{MnWO}_4$ leuchtete rosa, $\text{CaWO}_4 + \text{ZnWO}_4$ und $\text{CaWO}_4 + \text{FeWO}_4$ nicht.

Demnach ertheilte dem CaWO_4 als Lösungsmittel vor allem¹⁾ CuWO_4 als gelöste Substanz eine stärkere Erregbarkeit. Wie bei anderen festen Lösungen, so wird auch bei $\text{CaWO}_4 + \text{CuWO}_4$ das Leuchten durch gewisse Zusätze heruntergedrückt, in mässigem Grade z. B. durch Zusätze von Eisen, in hohem Grade durch solche von Silber.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich der Grund ohne weiteres für die Thatsache, dass Scheelit von verschiedenen Fundorten zu den oben erwähnten Versuchen verschieden sich eignet. Der natürliche Scheelit ist eine feste Lösung von CuWO_4 in CaWO_4 , je nach der Menge des Kupfersalzes und derjenigen zufällig vorhandener Verunreinigungen muss die Leuchtfähigkeit in hohem Grade wechseln. Gerade wie nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt, sowie nach früheren Beobachtungen zahlreiche Substanzen ihre Luminescenzfähigkeit beim Glühen erhöhen, so ist dies auch bei dem Scheelit der Fall (vgl. auch p. 322).

d) Sulfate.

Es leuchteten CaSO_4 röthlich gelb, CaSO_4 mit MnSO_4 schön grün, mit $\text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ rosa, mit WoSO_4 röthlich.

BaSO_4 blau, mit den Sulfaten von Cr—Bi—Yt—Ce—Pd—Ru—Al—Fe—Co—Zn—Ni—Co—Se—Wo bläulich.

SrSO_4 rosa, mit den Sulfaten von Cu—Ni—Zn—Cr—Wo wenig blau, mit Ur gelblich.

Bei den Sulfaten des Magnesiums, Lithiums, Cadmiums wurde gefunden, dass verschiedene Zusätze die Luminescenzfähigkeit ändern.

1) Versuche durch Zusatz eines Schmelzflusses, wie Fluornatrium Natriumsulfat, Natriumhyposulfit u. a. die Luminescenzfähigkeit von $\text{CaWO}_4 + \text{CuWO}_4$ zu erhöhen, blieben ohne Erfolg.

MgSO_4 roth, mit MnSO_4 schön roth, mit Cd schön gelb, mit Ni, Co gelblich, mit Bi, Cr, Li, Ur, Pd, Cu, Cs, Vd, Be, Zr hellblau, mit Eisen, Tellur Silber *nicht*.

Li_2SO_4 schön blau, mit Cu blau, mit Mn röthlich, mit Fe gelb, mit Ag *nicht*.

CdSO_4 gelb (das Jodid leuchtet weiss, Nitrat und Carbonat gar nicht), mit Fe, Be, Ur, Li, Cr, Ni, Ce, Bi, Wo, Mn, Ze, Co gelblich, mit Se und Va lila, mit Ag *nicht*.

e) Aluminiumsalze.

Während reines Aluminiumoxyd nicht leuchtet, wird dasselbe durch Zusätze zum Leuchten erregt:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$ roth, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$ blau, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}$ grün, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Wo}$ gelbroth, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Se}$ leuchtete nicht.

f) Uransalze.

Von denselben leuchten bekanntlich die Salze der anorganischen Säuren prachtvoll grün; an Leuchtkraft übertrifft alle das Uranylfluorammonium.

g) Wismuthsalze.

Während reines Wismuthoxyd schön blau leuchtet, wird die Luminescenz durch Zusätze (Zn—Mn—Cu—Fe—Wo) vernichtet.

h) Silbersalze.

Silbersalze waren durch Zusätze nicht nur nicht zum Leuchten zu bringen, sondern vernichteten als gelöste Körper zugesetzt jede Luminescenzfähigkeit.

i) Eisen, Kobalt, Nickelsalze als gelöste Substanz.

Der von E. Wiedemann und G. C. Schmidt aus ihren Versuchen abgeleitete Satz, dass Salze der obigen Körper als Zusätze nicht nur keine Luminescenzfähigkeit reiner Substanzen erzeugen, sondern auch die der festen Lösungen vernichten, haben meine Versuche nicht durchweg bestätigt. Ein Heraufsetzen der Luminescenzfähigkeit trat z. B. bei folgenden Combinationen ein: $\text{CaS} + \text{CuS} - \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 - \text{CaS} + \text{NiS} - \text{CaSO}_4 + \text{NiSO}_4 - \text{BaSO}_4 + \text{NiSO}_4$. Es kommt also nicht den Metallen, Eisen, Kupfer, Nickel eine specifisch vernichtende Wirkung zu, sondern ihre Wirkung hängt vom Lösungsmittel, in dem sie sich befinden, ab.

k) Organische Substanzen.

Zahlreiche organische Substanzen wurden untersucht in der Hoffnung, allgemeine Regelmässigkeiten zu finden, aber ohne Erfolg. Anschliessend an die Arbeit von E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹⁾ dehnte ich die Versuche weiter aus und fand eine Kathodoluminescenz bei folgenden Körpern: Hämatoxylin schwach roth, Sulfanilsäure gelb, Saligenin grün, Phloroglucin blau, Caffein rosa, Eikonogen blau, Hippursäure grün, Resorcin weiss, Acetanilid blau, Phenantren schön blau, Aescuin blau.

Bei einer grossen Reihe Theerfarbstoffe (Gruppe der Rosaniline, Azofarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Phtaleine und Anthracene,) für sich und in Gelatine eingebettet, sowie bei den Kohlenhydraten zeigte sich *keine* oder doch nur schwache Kathodoluminescenz.

Eine Thermoluminescenz konnte bei keinem dieser Körper beobachtet werden. Zusammen mit den Resultaten E. Wiedemann's und G. C. Schmidt's folgt daraus, dass organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur eine Thermoluminescenz nach dem Erregen nicht besitzen.

- 1) Die luminescirenden Mischungen sind nicht einfache mechanische Gemenge.

Um festzustellen, ob wir es bei den luminescirenden Mischungen mit einfach mechanischem Gemenge zu thun haben, oder ob sich die leuchtenden Körper in einem besonderen Zustande befinden, wurde eine mechanische Mischung und nachheriges Glühen der reinen Körper vorgenommen und dieselben unter den gleichen Verhältnissen wie die festen Lösungen den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Die mechanischen Gemische leuchteten in der Farbe des Lösungsmittels; z. B. $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ gelblichweiss, während die durch gleichseitiges Fällen der beiden Salze dargestellte feste Lösung prachtvoll grün luminescirte. Versuche mit zahlreichen anderen Substanzen bestätigten diese Resultate.

Es dürfen somit die festen Lösungen nicht als mechanische Gemische aufzufassen sein.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 18 u. 25. 1896.

m) Lösungen von organischen Substanzen in anorganischen Körpern.

Es wurde versucht, verschiedene Farbstoffe und andere organische luminescirende Körper, wie Benzoessäure, Chinin, Naphtol in wasserfreie anorganische Substanzen (PbCl_2 — Bi_2O_3 — MgO — CaFl_2 — ZnS — SrS —) einzubetten. Die als Lösungsmittel zu betrachtenden anorganischen Körper änderten ihre Lumineszenzfarbe nicht oder doch kaum merklich (vgl. w. u.).

II. Photoluminescenz.

Zur Untersuchung der Photoluminescenz (Phosphorescenz) wurde das von E. Wiedemann¹⁾ construirte Phosphoroskop benutzt, und zwar mit seiner Einrichtung für seitliche Beobachtung, da die zur Untersuchung gelangenden Substanzen undurchsichtig waren.

Aus den zahlreichen Beobachtungen über Photoluminescenz, welche ich auf sämtliche unter den Kathodenstrahlen untersuchte Substanzen ausdehnte, ergaben sich unter anderem folgende Resultate:

Ein grosser Theil der durch Kathodenstrahlen zum Leuchten erregbaren Körper ist, jedoch in geringerem Grade, auch durch das Sonnenlicht erregbar, während Körper, denen die Eigenschaft der Kathodoluminescenz abgeht, meist auch im Sonnenlicht nicht leuchten.²⁾ Eine Thermoluminescenz und Nachleuchten wurde nach der Belichtung mit Sonnenstrahlen nur selten beobachtet.

Die als Lösungsmittel zu betrachtenden anorganischen Körper ändern ihre Lumineszenzfarbe nicht oder kaum merklich nach Zusatz von organischen Körpern (vgl. bei m). Die gelösten Substanzen fluoresciren also selbst nicht. In sehr vielen Fällen zeigen bekanntlich fluorescenzfähige, aber an sich nicht fluorescirende Körper (Eosin) in einem als Lösungsmittel dienenden flüssigen oder festen Körper helle Luminescenz³⁾, sei es unter dem Einfluss der Kathoden- oder

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 410. 1888.

2) Eine Ausnahme bilden unter anderen die Lösungen von Farbstoffen in Gelatine, die unter den Lichtstrahlen leuchten, unter den Kathodenstrahlen nicht. Unterschiede zeigen viele Glasarten. E. Wiedemann, Wied. Ann. 38. p. 488. 1889.

3) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 58. p. 103. 1896.

Lichtstrahlen. Da in keinem der oben erwähnten Fälle dies eintritt, so dürften die untersuchten Einbettungen von organischen Substanzen in anorganischen als feste Lösungen *nicht* anzusehen sein.

III. Triboluminescenz.

In Bezug auf die *Triboluminescenz* von Substanzen, die die Benzylgruppe $C_6H_5-CH_2$ enthalten, sei auf die an anderer Stelle veröffentlichten Resultate verwiesen¹⁾, nur Hippursäure und Saccharin zeigte Triboluminescenz.

IV. Röntgenstrahlen.

a) Luminescenz unter deren Einfluss.

Da nach zahlreichen Versuchen vielfach eine Analogie zwischen der Wirkung der Röntgen- und Kathodenstrahlen vorhanden ist, schien auch eine Vergleichung der Wirkung beider Arten von Strahlen in Bezug auf die Luminescenz-erregung, vor allem die Prüfung, ob dieselben Körper durch Kathoden- und Röntgenstrahlen gleich stark erregt werden, nicht ohne Interesse.

Bei den Versuchen wurde eine birnenförmige Entladungsröhre von Reiniger, Gebbert und Schall mit 3 Electroden in einen lichtdichtschliessenden Pappkasten gebracht, und dieser wieder in einen Pappkasten gesetzt, der gross genug war, um etwa 10 cm unter der Röhre die zu untersuchenden Substanzen aufzustellen; durch eine erbsengrosse Oeffnung wurde, nachdem das Auge längere Zeit im Dunkeln geblieben war, das Leuchten im Dunkelraum beobachtet.

Zunächst seien einige Beobachtungen von *Wolframaten* mitgetheilt. Der in Lehrbüchern als Calciumwolframat bezeichnete Scheelit leuchtet sehr hell, dagegen schwächer frisch bereitetes, völlig reines, geglühtes Calciumwolframat; gar nicht leuchteten die Wolframate von Wismuth, Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Zink, sowie Wolframit, Ferberit und die verschiedenen Wolframbronzen. Durch Glühen des wolframsauren Calciums im Knallgasgebläse wurde die Wirkung bedeutend erhöht. Eine feste Lösung von Kupferwolframat in Calciumwolframat leuchtete ebenso schön wie Scheelit.

1) Arnold, Ztschr. f. Krystallographie von Groth 26. p. 93. 1896.

Unter Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen leuchteten in beiden Fällen sehr schön Baryum-, Kalium- und Magnesium-platincyänür, Scheelit, Cupro-Scheelit, Calciumwolframat mit und ohne Kupferwolframat, Manganwolframat und Urandoppelsalze, besonders Uranylfluorammonium.

Die Wolframate thermoluminirten auch. Unter den Kathodenstrahlen hell, unter den Röntgenstrahlen schwach leuchteten die Sulfide von Baryum, Calcium und Zink.

Besonders *deutlich* tritt ein *Unterschied* auf bei vielen festen Lösungen von Salzen. Während Salze von Mangan, Lithium, Cadmium etc. mit und ohne Zusätze unter den Kathodenstrahlen sehr stark leuchteten, und zum Theil sowohl Thermoluminescenz, als auch Nachleuchten zeigten, wurde durch Röntgenstrahlen keine X-Luminescenz und Nachleuchten, Thermoluminescenz nur in sehr geringem Grade hervorgerufen.¹⁾ Besonders charakteristisch ist das Verhalten von $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$, $-\text{CaSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, $-\text{MgSO}_4 + \text{MnSO}_4$, $-\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4$, $-\text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4$, $-\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$, bei denen unter Röntgenstrahlen eine Luminescenz *nicht* eintrat.

Ebensolche Unterschiede zeigte eine Reihe organischer Körper, in welchen sowohl in reinem Zustande als auch eingebettet schöne Kathodoluminescenz auftrat, die sich aber den Röntgenstrahlen gegenüber völlig indifferent verhielten. Ich führe von diesen nur eine kleine Auswahl an: Anthracen, Reten, Antrachinon, Benzoesäure, Toluidin, Benzophenon, Resorcin, Hippursäure, Chrysen, Chininsalze, Pyrogallol, Naphtalin, Salicylsäure, Hippursäure, Aesculin.

Als allgemeines Resultat ergab sich, die Erregung zum Leuchten bei Röntgen- und Kathodenstrahlen ist sehr oft nicht die gleiche.²⁾

Wir können eventuell das Verhalten desselben Körper gegen Kathoden- und X-Strahlen mit dem vergleichen, das

1) Zugleich mit der Correctur habe ich eine eben in dem Compt. rend., Nr. 17. p. 895 erschienene Arbeit von Borgman erhalten, der nach dem Einwirken der Röntgenstrahlen eine starke Thermoluminescenz bei $\text{CaSO}_4 + \text{MnCO}_4$ nachweisen konnte. Wahrscheinlich sind seine Röntgenstrahlen anders beschaffen gewesen als die meinigen. Ein sehr grosser Unterschied in der Wirkung von Kathoden- und Röntgenstrahlen besteht sicher.

2) Eine hierher gehörige Beobachtung hat unter anderen auch E. Dorn gemacht.

fluorescirende Körper gegenüber Lichtstrahlen von verschiedener Wellenlänge besitzen. Die verschiedene Wirkung würde dann, falls Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen überhaupt von gleicher Art sind, nichts überraschende haben.

b) Weitere Beobachtungen über Röntgenstrahlen.

In der oben erwähnten Arbeit habe ich neben der Lumineszenzfähigkeit unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen noch eine Reihe von anderen Erscheinungen untersucht, von denen ich nur wenig allgemeiner Interessante mir mitzuteilen erlaube.

1. *Durchlässigkeit sehr zahlreicher Substanzen.*¹⁾ Hervorgehoben sei: a) Versuche mit Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ergaben, dass erstere undurchlässiger als letztere ist, daraus folgt, dass nicht nur das Atom als solches eine Rolle spielt, sondern auch die Art, in welcher es vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Zu beachten ist, dass Jod in beiden Lösungsmitteln als J_2 vorhanden ist; b) Chromalaun ist in blauer Modification durchlässiger als in grüner; c) Dimorphismus und Trimorphismus bedingt nur geringe Unterschiede in der Durchlässigkeit; d) einen Dichroismus für Röntgenstrahlen konnte ich nicht finden.

2. *Eine Einwirkung von X-Strahlen auf Bakterien ist nicht nachzuweisen.*

3. *Einfluss von fluorescirenden Körpern auf die Empfindlichkeit photographischer Platten gegen Röntgenstrahlen.* Die Versuche von Winkelmann¹⁾ und Straubel und anderen, durch Flussspath die Empfindlichkeit photographischer Platten für Röntgenstrahlen zu steigern, veranlasste mich zu gleichen Versuchen mit Flussspath, Balmain'scher Leuchtfarbe, $K_2S - BaS - ZnS - CaWO_4$ — Kaliumplatincyanür, Baryumplatincyanür, Anthracen, Uranglas, Kryolith, Fluorbarium, Fluorstrontium und verschiedenen festen Lösungen. Von diesen Substanzen veranlassten, wie auch sonst nachgewiesen, insbesondere Platincyandoppelsalze eine Verstärkung der Einwirkung der X-Strahlen

1) Wegen zahlreicher Einzelheiten und Schlüsse aus deren Versuchen über die Beziehung von Atomgewicht, chemischer Constitution und Absorption, Anwendungen für die Nahrungsmitteluntersuchung, sei auf die Dissertation verwiesen.

auf photographische Platten, während mit anderen Körpern eine solche nicht herbeigeführt wurde. Ein Erwärmen der fluorescirenden Körper war ohne Erfolg. Die hierbei entstehende Marmorirung der Platten dürfte von Drucken herühren, die nach Colson photographische Veränderungen hervorrufen; die Differenz in den Resultaten über die Wirkung des Flussspathes wird in wechselnden Verunreinigungen zu suchen sein.

Die Nichtwirksamkeit der festen Lösungen dürfte darauf beruhen, dass diese nicht durch die X-Strahlen zur Luminescenz angefacht werden.

IV. Becquerelstrahlen.

Angeregt durch die Arbeit von H. Becquerel „über von phosphorescirenden Körpern ausgehende unsichtbare Strahlen“ habe ich Versuche mit anderen stark luminescirenden Körpern, vor allem festen Lösungen angestellt. Die Substanzen werden zunächst durch Licht-, Kathoden- und Röntgenstrahlen erregt.

Die sorgfältig in schwarzes Papier gewickelte Schleussner-Platte wurde in einen lichtdichtschiessenden Kasten gelegt, mit einer dünnen Glas- oder Gelatineplatte bedeckt, und auf diese in mit Wachs angeklebten Hornringen die Substanz gelegt. Das Ganze wurde dicht verschlossen und im Dunkelraum aufbewahrt.

In Uebereinstimmung mit anderen Beobachtern fand ich, dass Uranoxydstromtium, Zinksulfid, auf nassem Wege bereitet, Schwefelcalcium mit Kupfersulfid, Schwefelbaryum, Calciumwolframat mit Kupferwolframat und Flussspath die Eigenschaft haben, durch Papier, Glas und Gelatine hindurch photographisch zu wirken.

Von besonderem Interesse ist, dass auch ein Kohlenwasserstoff, *Reten*, sogenannte Becquerelstrahlen aussendet; die ihm nahe verwandten Substanzen Anthracen, Antrachinon, Phenantren besitzen die Eigenschaft nicht.

Keine entsprechenden Strahlen senden aus, wie resultatlose Versuche zeigen, eine sehr grosse Anzahl von Körpern, vor allem feste Lösungen die zum Theil starke Thermo-

1) A. Winkelmann und Straubel, Jen. Zeitschr. f. Naturwissenschaften 30. N. S. 23.

luminescenz und Nachleuchten nach der Erregung durch Kathodenstrahlen zeigen (wie $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ — $\text{CaSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ — $\text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4$ — $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ etc.), Chininsalze, Hippursäure, Phenantren, Benzoesäure, SrFl_2 — BaFl_2 — Phenantren, Phtalsäure, Eosin mit Zucker, Aesculin, sowie durch das Sonnenlicht erregte in Gelatine gelöste Farbstoffe, die (nach G. C. Schmidt, vgl. oben) sehr schöne Photoluminescenz zeigten.

VI. Kanalstrahlen.¹⁾

Luminescenzerregende und andere Eigenschaften derselben.

Hr. E. Goldstein²⁾ hat gezeigt, dass die Strahlen, welche an der Vorderseite der Kathode die röthliche Kathodenschicht bilden, isolirt erhalten werden können, wenn man die Kathode *K* durchlöchert; aus den Löchern treten dann nach rückwärts nach *s* die sog. Kanalstrahlen aus und zwar ohne Beimischung von Kathodenstrahlen oder positivem Licht, freilich umhüllt von einem Nebel bläulichen Lichtes, der jedenfalls electrischen Vorgängen entspricht. E. Goldstein zeigte schon, dass die Kanalstrahlen nicht vom Magneten abgelenkt werden, was neuerliche Versuche meinerseits bestätigten.³⁾

Zu den Versuchen diente folgender, von Stuhl in Berlin bezogener Apparat.

A ist die Anode, *K* die Kathode, die aus einem mit Schlitzzen versehenen Aluminiumblech besteht. *s* ist ein Schliff. In das Rohr *r* können Träger für die zu untersuchenden Substanzen etc. eingekittet werden. Die an *K* sich entwickelnden Kathodenstrahlen bilden einen Hohlcyylinder, der einige Millimeter von der inneren Rohrwand und der den Kathodendraht umgebenden Glasröhre

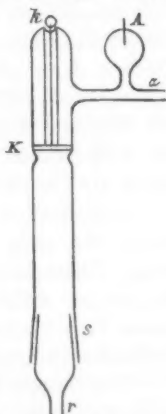


Fig. 3.

1) Mitgetheilt aus den Sitzungsber. d. Soc. Phys. med. in Erlangen, 10. März 1897.

2) E. Goldstein, Sitzungsber. d. Berl. Academie 1886. p. 691.

3) Ueber die Zerlegung der Kathodenstrahlen in eine ganze Schaar von verschieden stark abgelenkten Strahlen vgl. auch E. Wiedemann und H. Ebert, Dispersion der Kathodenstrahlen, Soc. Phys. med. Erlangen, 14. Dec. 1891.

absteht; ebenso besteht auch das Kanalstrahlenbündel aus einem Hohlcyylinder.

Die untersuchten Substanzen befanden sich in kleinen Glasnapfen, die an das Ende eines in *r* eingekitteten Glasrohres befestigt waren.

a) *Luminescenzerscheinungen.* Die von den Kanalstrahlen getroffene Glaswand leuchtet rothgelb, wie da, wo an Glas unter dem Einfluss äusserer Ableitungen secundäre Kathodenstrahlen auftreten. Mit der Zeit lässt das Leuchten nach. Durch Erwärmen kann auf kurze Zeit der Wand die Fähigkeit zu leuchten wieder gegeben werden.

Chlornatrium, sowie andere Natriumsalze (NaNO_3 — Na_2SO_4 — NaBr — NaJ) leuchteten rothgelb, in dem Licht tritt hell die *D*-Linie auf; das Leuchten wird allmählich schwächer, ohne dass indess eine irgendwie stärkere Färbung des Salzes — auch bei schönem klaren Steinsalz — auftrat. Während unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen wahrscheinlich das Chlor unter Bildung der gefärbten Subchloride entweicht, entweicht hier das Metall. Metallisches Natrium, das freilich von einer dünnen Oxydschicht bedeckt war, leuchtet hellgelb, aber nicht heller als Chlornatrium.

Lithiumsalze leuchten schwach roth, Kaliumsalze gelb infolge des stets vorhandenen Natriums, Strontiumsalze rosa-weiss, Cadmiumsalze gelb, Scheelit blau, Schwefelzink grün, Chininsalze weiss, CaS weiss. Metallisches Quecksilber und dessen Salze leuchteten nicht, ebensowenig Thalliumsalze, Reten, Naphtalin, Antrachinon.

Von festen Lösungen leuchteten unter anderen Na_2SO_4 + MnSO_4 , ZnSO_4 + MnSO_4 : roth, CaSO_4 + MnSO_4 : grün, CaWO_4 + CuWO_4 : blau, ZnSO_4 + CdSO_4 : grünlich, CW : rothgelb. — CaS + Bi : weiss, MgSO_4 + MnSO_4 : röthlich. — CaF_2 + MnF_2 : grünweiss.

Alle untersuchten Körper verloren unter dem Einfluss der Kanalstrahlen schnell die Luminescenzfähigkeit; kamen durch Aufschütteln von Pulvern derselben neue Theile an die Oberfläche, so leuchteten sie von Neuem.

Das Verhalten der Kanalstrahlen unterscheidet sich also wesentlich von dem Verhalten der Kathodenstrahlen, indem bei diesen in vielen Fällen selbst bei einer Einwirkung von 10 bis

15 Minuten keine merkliche Schwächung des ausgesandten Lichtes, vor allem bei der Reihe der festen Lösungen, zu beobachten war.

Bei den Natriumsalzen tritt der Unterschied zwischen Kathoden- und Kanalstrahlen besonders deutlich hervor. Setzte man unten an r eine Anode a_1 und verband A zuerst mit dem $+$ Pole der Maschine, so erregten die an K austretenden Kanalstrahlen die Natriumsalze, die in dem oben erwähnten Glasnapf lagen zum hellgelben Leuchten, das Glas blieb dagegen dunkel, verband man a_1 mit dem $+$ Pole, so erregten die auftretenden Kathodenstrahlen die Natriumsalze nur schwach, das metallische Natrium gar nicht, dagegen das Glas zum hellen Leuchten.

b) *Photographische Wirkungen.* Photographische Platten, die gut eingewickelt den Kanalstrahlen ausgesetzt wurden, zeigten keine Veränderung. *Die Kanalstrahlen sind also keine Röntgenstrahlen.* Die Kathodenstrahlen wirkten auf dieselben eingewickelten Platten photographisch wohl durch Erzeugung von Röntgenstrahlen.

c) *Electrische Wirkungen.* Durch den Schliff r wurde eine Metallplatte M eingeführt, die von den Kanalstrahlen getroffen wurde. Das durchbohrte Metallblech K wurde zur Erde abgeleitet. War K Anode, so behielt M eine ihm ertheilte positive oder negative Ladung; war dagegen K Kathode, wurde M also von Kanalstrahlen getroffen, so verlor M sogleich seine Ladung und zwar unabhängig, ob sie positiv oder negativ war, sowie ein Strom zwischen der Kathode K und der Anode A floss.

d) *Die Energie der Kanalstrahlen* ist eine recht beträchtliche. Ein in den Gang derselben gebrachtes Thermometer stieg in kurzer Zeit um mehrere Grade. Ein ziemlicher Theil des Potentialgefälles im dunklen Kathodenraume wird also zur Erzeugung der Kanalstrahlen verwendet.

Bei nicht durchbohrten Kathoden werden die auf diese treffenden Kanalstrahlen eine Erwärmung der Kathode hervorrufen. Ob die ganze derselben Erwärmung hiervon herrühren kann, bedarf einer besonderen Untersuchung.

VII. Entladungsstrahlen.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden auf Kupferplatten ausgebreitet der Wirkung der Funken ausgesetzt und

sodann zur Beobachtung der Thermoluminescenz auf ein durch einen Bunsenbrenner erhitztes Kupferblech gebracht, ferner wurde die untersuchte Substanz zur Hälfte mit einer Flussspathplatte von 1 mm Dicke bedeckt und ebenfalls den Entladungsstrahlen ausgesetzt. Die untersuchten festen Lösungen wie $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$, $-\text{CdSO}_4 + \text{NiSO}_4 - \text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4 - \text{CaS} + \text{CuS}$, $-\text{MgSO}_4 + \text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ und andere zeigten, wenn sie direct den von Funken ausgehenden Strahlen ausgesetzt wurden, theilweise schöne Thermoluminescenz, die mit der Zunahme der Expositionszeit sich steigerte, während, sobald eine Flussspathplatte dazwischen geschaltet wurde, Thermoluminescenz gar nicht oder nur sehr schwach auftrat. Unter der Flussspathplatte leuchteten so gut wie gar nicht: $\text{CdSO}_4 + \text{NiSO}_4 - \text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4 - \text{MgSO}_4 + \text{MnSO}_4$. Die Erregung geschieht also allein durch Entladungsstrahlen. Eine sehr schwache Erregung erfuhren folgende: $-\text{CaWO}_4 + \text{CuWO}_4$, $-\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 -$, bei $\text{CaS} + \text{CuS}$ ist sie wesentlich stärker als bei den anderen Substanzen.

Resultate.

In der obigen Abhandlung sind die Luminescenzerscheinungen einer grossen Anzahl sogenannter fester Lösungen untersucht. Genauer beschrieben ist die Darstellung des Zinksulfides.

Besondere Versuche zeigten, dass die luminescirenden Mischungen nicht mechanische Gemische sein können.

Bei den Röntgenstrahlen werden ausser den Luminescenz erregenden Eigenschaften auch einige andere Eigenschaften derselben untersucht, wobei sich für die Absorption ein Einfluss des Lösungsmittels ergab.

Bei den Versuchen über Becquerelstrahlen ist zu beachten, dass auch organische Körper, so Reten, diese Strahlen aussendet.

Die von E. Goldstein aufgefundenen Kanalstrahlen unterscheiden sich in der Luminescenz erregung ganz wesentlich von anderen Substanzen, sie erregen die Na-Salze z. B. zum Gelbleuchten, und die von ihnen erregte Luminescenz verschwindet schnell. Die Kanalstrahlen durchdringen nicht Papier, sind also keine Röntgenstrahlen. Sie entladen geladene Körper und besitzen eine ziemlich grosse Energie.

Alle untersuchten Strahlengattungen rufen Luminescenzerscheinungen hervor. Lichtstrahlen, Röntgen-, Kathoden- und Entladungsstrahlen scheinen sich hierbei von den Kanalstrahlen nicht unwesentlich zu unterscheiden.

Durch weiter durchgeführte Untersuchungen in dieser Richtung gelingt es sicher, durch passende luminescirende Körper die in einem Strahlencomplex vorhandenen Strahlenarten zu sondern, wie dies z. B. für die Entladungsstrahlen schon gelungen ist.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Hrn. Professor Dr. E. Wiedemann für seine Anregung und seine stete lebenswürdige Unterstützung, sowie den Hrn. Privatdocenten G. C. Schmidt und Th. Simon für ihr stets hilfsbereites Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

7. Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen; von Julius Precht.

(Auszug aus der Heidelberger Habilitationsschrift des Verfassers.)

(Hierzu Taf. VII u. VIII.)

I. Die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen.

1. Kathodenstrahlen erfahren im Magnetfeld eine Ablenkung, die aus den electrodynamischen Gesetzen erklärt werden kann, wie Hittorf im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Electricitätsleitung der Gase festgestellt hat.¹⁾ Jeder „Glimmstrahl“ verhält sich dabei wie ein unendlich dünner, gewichtsloser, steifer Stromfaden, der mit dem einen Ende auf der Kathode befestigt, seiner ganzen biegsamen Länge nach den Kräften folgt, die zwischen einem in der Richtung auf die Kathode fliessenden Strom und dem Magneten bestehen.

Theoretisch lässt sich von den beobachteten Erscheinungen Rechenschaft geben aus den Differentialgleichungen für die Bewegung eines electrisirten Theilchens in einem Magnetfeld oder auch unter der Annahme einer constanten Spannung des Stromfadens aus dem Biot-Savart'schen Gesetz (electrodynamische Kettenlinie).²⁾

Nach der von Hertz³⁾ aus seinen Versuchen abgeleiteten Anschauung, die besonders durch die Arbeiten von Lenard⁴⁾ eine dem Anschein nach weitreichende Bestätigung erfährt, ist indessen die Uebereinstimmung zwischen der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen und den Gesetzen der Electrodynamik nur eine äusserliche, denn wirkten electrodynamische Kräfte, so müsste ein beweglicher Magnet durch Kathodenstrahlen abgelenkt werden, was nicht der Fall ist. Auch sind die Strömungscurven, die aus der Einwirkung der Entladung

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 213. 1869.

2) Stokes, Proc. Roy. Soc. 24. p. 405. 1876; Riecke, Wied. Ann. 13. p. 191. 1881; 23. p. 252. 1884; Lamprecht, Wied. Ann. 25. p. 71. 1885; 29. p. 580. 1886.

3) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 805. 1883.

4) Lenard, Wied. Ann. 51. p. 766. 1894; 52. p. 24. 1894.

auf einen kleinen beweglichen Magnet abgeleitet werden können, von der Bahn der Kathodenstrahlen wesentlich verschieden, theilweise sogar zu ihr senkrecht. War man also seit Hittorf's Arbeiten der Ansicht, dass die Kathodenstrahlen Theile der Strombahn bezeichnen, so folgte aus den Versuchen von Hertz, dass sie in erster Annäherung mit der Bahn des Stromes nichts zu thun haben, dass die Ablenkung durch den Magneten keine Wirkung auf die Strahlen selbst, sondern auf das durchstrahlte Medium ist und dass im magnetisirten Medium die Strahlen sich anders fortpflanzen als im nicht magnetisirten. Gegen diese Beweisführung lässt sich der Einwand erheben, dass eine Ablenkung der Magnetnadel durch die Strahlen deswegen nicht beobachtet wird, weil die Masse der Magnetnadel sehr gross ist im Verhältniss zur Steifheit der Strahlen, ein Punkt, auf den zuerst E. Wiedemann¹⁾ hingewiesen hat.

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Hittorf unterzog ich die Frage einer neuen Untersuchung. Zunächst sollten die früher nur mit dem Auge beobachteten und darnach gezeichneten Ablenkungen der Kathodenstrahlen durch den Magneten photographisch fixirt werden, um sie auf ihre genaue Uebereinstimmung mit den Forderungen des Biot-Savart'schen Gesetzes zu prüfen.²⁾

2. Zu den Versuchen dienten zum Theil dieselben, zum Theil ganz ähnliche Entladungsröhren wie sie von Hittorf benutzt waren, eine Kugel mit einer bis auf ihren Endquerschnitt von Glas umhüllten Kathode im Mittelpunkt und cylindrische Röhren mit ähnlichen axialen Kathoden, Fig. 1, 2 und 3. Für eine grosse Reihe von Versuchen erwies sich die in Fig. 4 dargestellte Form besonders geeignet. Die Kathode ist hier von einem die Anode bildenden Aluminiumcylinder eng umschlossen, dessen durchbohrte Vorderwand

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 781. 1883.

2) *Anmerkung:* Ein Theil der hier zu beschreibenden Versuche wurde im physikalischen Institut zu Münster i. W., die späteren in Heidelberg angestellt. Ich benutze die Gelegenheit, Hrn. Geheimrath Hittorf für die ausserordentliche Förderung, die er mir zu Theil werden liess, sowie Hrn. Prof. Ketteler für die Bereitwilligkeit, mit der er alle Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

vom freien Kathodenquerschnitt um 3 mm absteht. Bei dieser Anordnung treten die Kathodenstrahlen aus dem 0,5 mm grossen Loch in der Anode in Form eines nur sehr schwach kegelförmigen Bündels aus und alles übrige Entladungslicht ist vermieden. Nach einigem Gebrauch bedeckt sich der Querschnitt der Glascapillaren in der Umgebung der Kathode mit zerstäubtem Aluminium, das eine metallisch leitende Verbindung zwischen Kathode und

Anode bildet und das Rohr unwirksam macht.

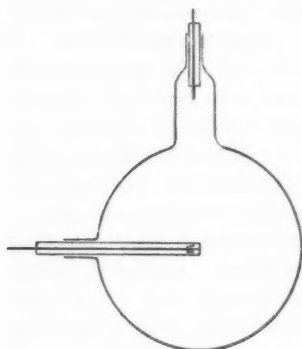


Fig. 1.

Die photographische Fixierung der beobachteten Erscheinungen bot besonders bei den von Hittorf benutzten Röhrenformen Schwierigkeiten deswegen, weil bei solchen Kathoden bekanntlich Strahlen nach allen Punkten einer sie umhüllenden Halbkugel ausgesandt werden. Ist auch die Intensität in axialer Rich-

tung beträchtlicher als die der Randstrahlen, so vermag das Licht der letzteren doch die Deutlichkeit des photographi-

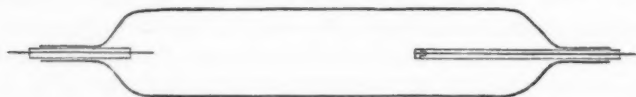


Fig. 2.

schen Bildes erheblich zu stören. (Die Divergenz der Strahlen wird durch schwaches Einlassen des Kathodenquerschnittes in kurze, in den Fig. 1—3 angedeutete Specksteinhülsen etwas vermindert.) Immerhin zog ich es vor, diese Versuche in der ursprünglichen Form zu wiederholen und durch gewisse photographische Kunstgriffe (harte Entwicklung und passende Verstärkungs- und Abschwächungsmethoden) die Klarheit der Bilder zu verbessern. Die Aufnahmen geschahen natürlich im völlig verdunkelten Zimmer; die Camera wurde mit Hilfe von Lampen und auf dem Entladungsrohr ange-

brachten Marken auf eine Ebene scharf eingestellt, die durch die Kathode und die Mitte der magnetisch abgelenkten Entladung hindurchging. Die Exposition geschah nach Erregung des Electromagneten mit Hülfe des zum Inductor gehörigen Stromschlüssels oder auch des Quecksilberunterbrechers. Es zeigte sich nämlich, dass in vielen Fällen eine einzige Unterbrechung des Primärstromes für die Gewinnung der Bilder

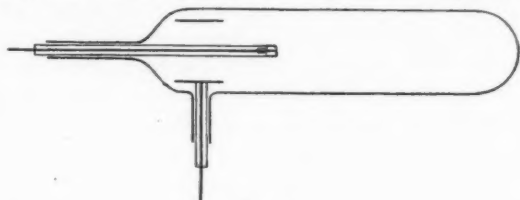


Fig. 3.

ausreichend war. Für die Hervorrufung dieser sehr kurz belichteten Platten wurde von einem zu diesem Zweck ausgearbeiteten Entwicklungsverfahren¹⁾ vielfach Gebrauch gemacht.

3. Die erhaltenen

Resultate sind in den Fig. 5—14, Taf. VII, dargestellt. Die Bilder sind Lichtdrucke nach den in natürlicher Grösse hergestellten Aufnahmen und zwar entsprechen Fig. 5, 6, 7, 8, 9 den Fig. 10, 12, 11, 14, 13 auf Taf. VIII der citirten Hittorf'schen Abhandlung. Fig. 8 und 10 sind bei axialer

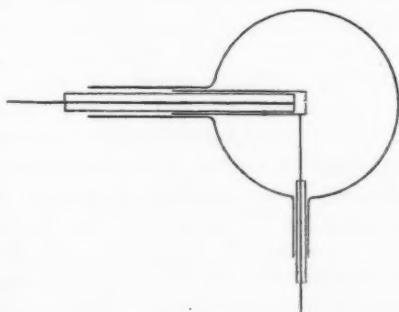


Fig. 4.

Lage der cylindrischen Entladungsröhre auf den Magnetpolen erhalten, *N* und *S* bezeichnen die Lage der Magnetpole. Die durch einen einzigen Oeffnungsfunken erzeugte Fig. 10 lässt besonders deutlich die Spiralwindungen hervortreten; auf dem Negativ kann man vier ganze Umgänge erkennen. Wichtig

1) Precht, Atelier des Photographen 2. p. 31. 1895.

ist, dass die in Fig. 5—10 dargestellten Fälle in vollkommener Uebereinstimmung sind mit dem Gesetz, das Laplace aus den Versuchen von Biot und Savart abgeleitet hat und das man, wo es sich nur um die Bestimmung des *Sinnes* der Ablenkung handelt, am einfachsten durch die Dreifingerregel ausdrücken kann: Hält man den Zeigefinger der rechten Hand in die Richtung des positiven Stromes, den dazu senkrechten Mittelfinger in die Richtung der magnetischen Kraftlinie ($N \rightarrow S$) des Ortes, so giebt der auf der Ebene der beiden senkrechten Daumen den Sinn der Ablenkung. Die Kathodenstrahlen sind also dabei als Ströme aufzufassen, die in die Kathode aus der Umgebung fliessen. Ueberall, wo die Richtung der Kathodenstrahlen senkrecht ist zur Richtung der Kraftlinien, wird daher das Kathodenstrahlenbündel zu einem Ringe um die Kraftlinie gebeugt, Fig. 5 und 9. Bildet dagegen die magnetische Kraftlinie mit den Kathodenstrahlen einen spitzen oder stumpfen Winkel, so werden sie zu einer Spirale gedreht, die sich dem Pole zu oder vom Pole abwendet, Fig. 6 und 7. Bei einem Bündel von Kathodenstrahlen entsteht demnach in diesem Falle immer eine Schraubenfläche oder genauer gesprochen eine Korkzieherfläche, deren Ganghöhe mit wachsendem Magnetismus kleiner wird und die sich dabei enger und enger an die magnetische Curve, die durch den negativen Querschnitt geht, anschmiegt, Fig. 8 und 10. Derartige Schraubenflächen spielen bei allen Ablenkungserscheinungen eine bedeutende Rolle, da es praktisch unmöglich ist, Kathodenstrahlenbündel zu erzeugen, die aus lauter parallelen Elementen bestehen, denn jede etwa angewandte Blende wirkt selbst wieder als secundäre Kathode und giebt zur Erzeugung divergirender Strahlen Anlass. Die in Fig. 5 und 9 den Ring durchsetzenden Lichtkegel verdanken solchen aus divergirenden Strahlen gebildeten Schraubenflächen ihren Ursprung, wie man deutlich erkennt, wenn man durch Ausschalten von Widerstand die Stärke des Electromagneten ganz allmählich ansteigen lässt und dabei die Kathode um kleine Winkel dreht, für Fig. 5 in einer verticalen, für Fig. 9 in einer horizontalen Ebene.

4. Wegen dieser stets vorhandenen divergirenden Strahlen erheischt die Interpretation aller Ablenkungserscheinungen grosse Vorsicht. Lässt man zum Beispiel die Kathodenstrahlen in

einem möglichst homogenen Magnetfeld mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammenfallen, so scheint das Kathodenstrahlenbündel um die magnetische Kraftlinie als Axe gedreht, Fig. 11. In Wirklichkeit fluthen hier die mit magnetischen Kraftlinien parallelen Strahlen geradeaus, während die divergirenden diese in Schraubenwindungen umschliessen. Die Höhe der Windungen nimmt mit Verstärkung des Magneten bequem messbar ab. — Wie sehr die Anwendung eines unveränderlichen Magnetfeldes zu Missdeutungen Anlass geben kann, zeigt insbesondere Fig. 12. Die Entladungskugel lag auf den Polen des bis zum Maximum erregten Electromagneten, sodass sich die Kathode in äquatorealer Stellung befand. Hier scheint die ganze Entladung einfach in der Richtung der Kraftlinien zu verlaufen, während doch vorher die Hauptmasse des Lichtes einen Ring bildete, dessen Ebene zur Richtung der Kraftlinien senkrecht war, Fig. 5 und 9. Dieser Ring ist in Wirklichkeit auch hier vorhanden, hat aber wegen der Stärke des Magnetfeldes einen so ausserordentlich kleinen Durchmesser (etwa 2 mm), dass er völlig in dem Lichte des aus Schraubenflächen gebildeten Bogens verschwindet. Von der Richtigkeit dieser Auffassung kann man sich wieder durch langsames Variiren der Feldstärke, Polwechsel und Variiren der inducirenden Primärstromstärke überzeugen.

5. Wo magnetisch abgelenkte Kathodenstrahlen eine Glaswand treffen, endigen sie nicht, sondern die Glaswand wird Ausgangsstelle eines neuen Kathodenstrahlenbündels, das wie das erste in seinem Verhalten durchaus dem Biot-Savart'schen Gesetze folgt. Die Lage dieser secundär abgelenkten Kathodenstrahlen lässt sich dadurch vorausbestimmen, dass das letzte Element der auf die Glaswand auftreffenden Kathodenstrahlen an dieser so reflectirt wird, wie es an einer gegen die Richtung der Kraftlinien senkrechten Wand geschehen würde. Dieser zurückgeworfene Antheil folgt wieder mit seiner ganzen biegsamen Länge den Kräften, die zwischen seinen Theilen und dem Magneten bestehen. So erklärt sich völlig die Entstehung und Lage des in Fig. 8 und 9 rückwärts gegen die Kathode zurücklaufenden Bogens, der hier allerdings nur schwach sichtbar ist. Aus seinem Vorhandensein kann unmittelbar geschlossen werden, dass die Richtung der auf die

Glaswand auftreffenden Strahlen mit einer durch die Polschuhe des Electromagneten gelegten verticalen Ebene einen spitzen Winkel bildete, denn liegt die Kathode in dieser Ebene, so ist der zweite Bogen überhaupt nicht sichtbar, da er mit dem ersten zusammenfällt. (Dieser Fall ist für die *divergirenden* Strahlen bei der äquatoreal gelegenen Kathode der Fig. 12 verwirklicht. Der die Kathode schneidende, aus Spiralwindungen gebildete Bogen ist auf beiden Seiten durch die Glaswand scharf begrenzt.) Dass dieselben Schraubenflächen auch im zweiten Bogen vorhanden sind, die für die Umgebung der Kathode Fig. 10 darstellt, lässt sich nicht direct wahrnehmen, tritt aber sehr deutlich hervor, wenn man die Axe des cylindrischen Entladungsrohres Fig. 3 so weit gegen die durch die Magnetpole gelegte Verticalebene dreht, dass der zweite Bogen die Glaswand auf eine gewisse Länge streift. Es zeigen sich dann auf dem Glase zwei hellgrüne, seitlich gegeneinander verschobene Fluorescenzflecke, genau wie sie entstehen würden, wenn eine etwa wie ein gekrümmter Spiralbohrer aussehende Schraubenfläche die Wand trifft. Fig. 13 lässt zwischen a u. b diese Flecken erkennen.

6. Durch die Untersuchungen Goldstein's¹⁾ ist nachgewiesen, dass die gewöhnlich als chamoisgelb bezeichnete erste Kathodenschicht aus Strahlen besteht, die nicht magnetisch ablenkbar sind. Nach der Art ihrer Erzeugung wurden sie von Goldstein als Canalstrahlen bezeichnet. Werden in einem beliebigen Entladungsrohr die Strahlen der zweiten und dritten Kathodenschicht durch den Magneten abgelenkt, so müssen natürlich die Canalstrahlen sichtbar werden. Wegen ihrer gelbrothen Farbe kommt diesen nicht ablenkbaren Strahlen eine sehr geringe chemische Wirksamkeit zu und daher treten sie nur bei ausserordentlich langer Exposition der photographischen Platte hervor. Fig. 14 und angedeutet auch Fig. 13 zeigen die von der Kathode geradlinig ausgehenden Strahlen. Sehr viel deutlicher beobachtet man sie mit dem Auge und besonders das in Fig. 4 dargestellte Entladungsrohr ist zu ihrer Untersuchung geeignet. Bringt man das Rohr mit der Kathode in äquatorialer Lage zwischen Magnetpole, so werden

1) Goldstein, Ber. d. Berliner Akademie 39. p. 691. 1886.

die Strahlen, die auf der Glaswand Fluorescenz erregen, zu einem schönen Ringe umgebogen und die Canalstrahlen können sich in einer Länge gleich dem Radius der Röhre frei ausbilden. (Divergirende Strahlen und die von ihnen herrührenden Lichterscheinungen sind bei dieser Röhrenform fast völlig vermieden.) So sehr man auch das Magnetfeld durch Steigern des Erregerstromes und Aenderung der Gestalt der Polschuhe verstärkt, auf keine Weise lässt sich eine magnetische Ablenkung der Canalstrahlen erhalten. Hier ist also eine Art von Kathodenstrahlen, für die die Ampère'schen Gesetze gewiss nicht gelten.

7. Andererseits erfolgt die Ablenkung bei allen den Strahlen, die der Einwirkung des Magneten unterliegen, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Ampère'schen Regel und den Forderungen des Biot-Savart'schen Gesetzes. Es darf daher die Anschauung, dass dieser ablenkbare Theil der Kathodenstrahlen aus negativ electrisirten Theilchen besteht, die sich von der Kathode fort bewegen, mit vollem Recht beibehalten werden. Ueber die Grösse dieser Theilchen lässt sich nur das eine aussagen, dass sie wahrscheinlich gegen die Molecüle unserer gegenwärtigen physikalischen und chemischen Theorien von sehr kleinen Dimensionen sind. Auch die von Lenard¹⁾ untersuchten Strahlen, deren Ablenkbarkeit ausserhalb des Entladungsrohres unabhängig ist vom Gasdruck, müssen nach dieser Anschauung nicht nothwendig Bewegungen im reinen Aether sein, wie Lenard aus seinen Versuchen folgert.

8. Es schien von Interesse, die Ablenkbarkeit des negativen Lichtes bei sehr hohem Gasdruck mit den bisher besprochenen Erscheinungen zu vergleichen. Hierfür diente ein Entladungsrohr von 20 mm Weite mit axialen, bis auf ihren Endquerschnitt von Flintglas umhüllten Aluminiumelectroden, deren Abstand voneinander 10 mm betrug. Bekanntlich lassen sich an der magnetisch abgelenkten Aureole sehr starker Inductionsfunken schon bei normalem Druck polare Unterschiede wahrnehmen. Bei ganz langsam fortschreitender Ver-

1) Lenard, Wied. Ann. 52. p. 23. 1894. In der beigegebenen Fig. 14 muss die Bezeichnung der Magnetpole vertauscht werden, S oben, N unten, wie mir Hr. Lenard freundlichst bestätigte.

dünnung der Luft sieht man sehr schön, wie der zuerst doch jedenfalls stark alternirende Funke zu einem Theil der positiven Aureole wird. Geht man von sehr geringen zu allmählich höheren Gasdrucken über, so nimmt zunächst die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen zu; die Erscheinungen der Spiralen und Ringbildung bleiben ganz dieselben wie oben. Nur zieht sich die erste Kathodenschicht bis auf den Querschnitt der Kathode zusammen und bedeckt diesen mit rothgelbem Licht. Dieser Zustand bleibt bis zu einem Druck von mehreren Millimetern. Erst bei etwa 15 mm Druck hat die Ablenkbarkeit des blauen Lichtes völlig aufgehört; es bedeckt dann nur noch den Kathodenquerschnitt und ist vom rothen positiven Licht durch einen dunklen Raum von etwa 4 mm getrennt. Es lässt sich indessen zeigen, dass auch bei so hohen Drucken das Aufhören der Ablenkbarkeit nur durch die angewandte Röhrenform bedingt wird, bei der der Kathodenwiderstand (nach Hittorf's Bezeichnung) ausserordentlich gross ist. Stellt man nämlich bei normalem Luftdruck die oben beschriebenen Electroden ohne Entladungsrohr senkrecht zur axialen Verticalebene sehr starker kegelförmiger Magnetpole in sehr kleinem Abstand¹⁾ (4 mm) voneinander auf und lässt starke Inductionsfunken zwischen ihnen übergehen, so trennt sich beim Magnetisiren das positive Licht der Aureole in der bekannten Schraubenfläche vom Funken, während an der Kathode ein Bogen blauen negativen Lichtes sichtbar wird, der genau so abgelenkt ist, als seien vor Erregung des Magneten Kathodenstrahlen in der Richtung des negativen Aluminiumdrahtes von seinem Endquerschnitt ausgegangen.

II. Eigenschaften der von Entladungsröhren ausgehenden Strahlen.

9. Folgen wir der zuerst von Hertz²⁾ ausgesprochenen Anschauung, dass es verschiedene Arten von Kathodenstrahlen gibt, „deren Eigenschaften ineinander übergehen, welche den Farben des Lichtes entsprechen und welche sich unterscheiden nach Phosphorescenzerregung, Absorbirbarkeit und Ablenkbar-

1) Der Abstand gemessen in der Richtung der Verbindungslinie der Magnetpole.

2) Hertz, l. c.

keit durch den Magnet," so liegt die Vorstellung nahe, dass die von Röntgen¹⁾ untersuchten Strahlen Kathodenstrahlen sind von der magnetischen Ablenkbarkeit Null.²⁾ Da uns aber Kathodenstrahlen der magnetischen Ablenkbarkeit Null seit Goldstein's Untersuchung bekannt sind, so wurde geprüft, ob diesen die Eigenschaften der von Lenard und Röntgen untersuchten Strahlen zukommen. Das ist nach den darüber angestellten Versuchen nicht der Fall. Die Canalstrahlen vermögen die Glaswand, die sie nicht zu Fluorescenz erregen, nicht zu durchdringen: man erhält durch schwarzes Papier hindurch weder Fluorescenz- noch photographische Wirkungen. Es wird daher der Schluss erlaubt sein, dass diese nicht ab-

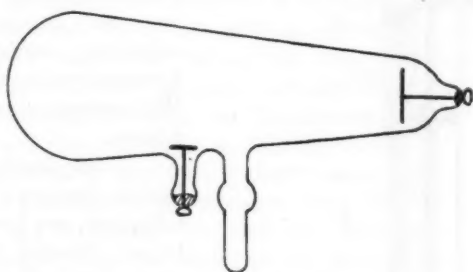


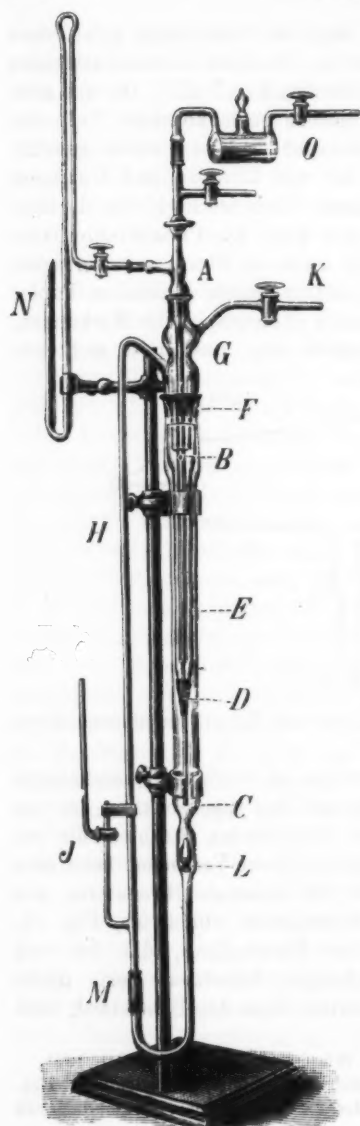
Fig. 15.

lenkbaren Strahlen nicht mit den von Röntgen untersuchten identisch sind.

10. Ohne diese Fragen weiter zu verfolgen, beschäftigte ich mich zunächst eingehender mit den Eigenschaften der von gewöhnlichen Entladungsröhren ausgehenden Strahlen, die von Röntgen aufgefunden sind. Die zu diesen Versuchen benutzten Entladungsröhren hatten meist die bekannte Birnenform, wie sie für das Crookes'sche Schattenkreuz üblich ist, Fig. 15. Daneben gelangten Röhren zur Verwendung, die der von Lenard bei seinen Untersuchungen benutzten Form nachgebildet waren, Fig. 3, doch hatten diese den Uebelstand, dass

1) Röntgen, Sitzungsber. d. Würzburger Phys.-med. Ges. 1895.

2) Diese Auffassung deckt sich vollkommen mit der von Hrn. Lenard in einem Vortrag auf der 68. Naturforscherversammlung zu Frankfurt ausgesprochenen.

Fig. 16. $\frac{1}{7}$ nat. Grösse.

sie wegen der durch die Entladung bewirkten starken Gasabgabe aus der grossen cylindrischen Anode in steter Verbindung mit der Pumpe bleiben mussten. Die Glasbirnen, die aus möglichst dünnem Thüringer Glas hergestellt waren, konnten, wenn während des Evacuierens ein ziemlich starker Strom hindurchgeleitet wurde, von der Pumpe abgeschmolzen werden, ohne ihre ausserordentlich starke Wirksamkeit schnell einzubüssen.

11. Beim Evacuieren leistete eine von v. Babo¹⁾ erfundene, von Krafft und Dyes²⁾ kürzlich beschriebene Quecksilberpumpe Sprengel'schen Principis vorzügliche Dienste, nachdem sie physikalischen Anforderungen entsprechend umgestaltet war.³⁾ An der Hand der beifolgenden Fig. 16 skizzire ich kurz die Einrichtung und Wirkungsweise der Pumpe.

1) v. Babo, Ber. über d. Verhändl. d. naturf. Gesellsch. zu Freiburg i. B., 7. p. 350. 1880.

2) Krafft u. Dyes, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 2583. 1895.

3) Precht, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29. p. 1143. 1896.

A ist ein etwa 50 cm langes, unten offenes Glasrohr, das oben Manometer und Phosphorsäuregefäß trägt, mit dem die auszupumpenden Apparate durch Kittung verbunden werden. In *A* sitzt das von *B* bis *C* reichende, in seinem Haupttheil durch Fig. 17 veranschaulichte Fallrohr, das durch die Kautschukverbindung *D* in dem *A* umhüllenden trichterförmigen Rohr *E* gehalten wird. Das Rohr *E* wird von einer Einschnürung des Mantelrohrs *F* getragen, das durch Schliffstück mit dem Rohr *G* und dem Steigrohr *H* in Verbindung steht. Der an *G* befindliche Hahn *K* dient zur Verbindung mit der Wasserluftpumpe. Das Mantelrohr enthalte 50 cm³ Quecksilber und der Hahn *J* sei geschlossen. Durch die Thätigkeit der Wasserluftpumpe wird das Quecksilber im Steigrohr *H* emporgehoben, wenn man unter die in *H* stehende Quecksilbersäule durch langsames Oeffnen des fein einstellbaren Hahnes *J* eine Luftblase treten lässt. Das gehobene Quecksilber füllt das Trichterrohr *E* und steigt, wenn die Oeffnung des Fallrohrs bei *C* frei wird, zwischen *A* und dem Fallrohr empor, fällt durch die Oeffnung *B* des letzteren unter Tropfenbildung und Mitreissen von Luft aus den mit *A* verbundenen Apparaten wieder in das Mantelrohr, steigt bei passender Einstellung des Hahnes *J* in zusammenhängenden Säulen wieder durch *H* nach *G* empor und das Spiel beginnt von neuem. Die bei *C* aus dem Fallrohr und bei Herunterfallen des Quecksilbers nach *G* aus dem Steigrohr entweichende Luft wird durch die Wasserpumpe nach *K* abgesaugt. Das regelmässige Heben des Quecksilbers wird durch das beim Eintreten einer Luftblase aus *J* nach oben schliessende Kegelventil *L* sehr unterstützt. Das verhältnissmässig weite Trichterrohr *E* wirkt als Luftfalle, aus der alle vom Quecksilber etwa mitgerissenen Luftbläschen durch die Wasserpumpe mit Sicherheit ausgetrieben werden. Die Einschaltung von Trockenröhren an der Verbindung zur Wasserpumpe bei *K* und am Lufthahn *I* ist, wie die Erfahrung zeigt, vollkommen nutzlos, da Wassertheilchen nicht in die Pumpe gelangen und der Wasserdampf, dessen Spannkraft in den äusseren Röhren die Höhe des Vacuums bestimmt, durch sie doch nicht beseitigt werden kann.



Fig. 17.

Schwankungen des Wasserdrucks sind bei genügender Leistung der Wasserpumpe ohne Einfluss auf den Gang der Quecksilberpumpe. Versagt die Wasserleitung ganz, so verhindert ein zwischen *K* und der Wasserpumpe angebrachtes Ventil das Eindringen von Wasser, sodass man sie stundenlang ohne Aufsicht arbeiten lassen kann. Soll die Pumpe abgestellt werden, schliesst man einfach den Hahn *J* und darauf den Hahn *K*; sie kann dann beliebige Zeit in evacuirtem Zustande stehen bleiben. Das Zerbrehen der Fallröhren ist durch Anwendung gewöhnlichen Biegerohrs statt der sonst üblichen Capillaren auf ein Minimum reducirt, sie bleiben bei starker Benutzung oft monatelang brauchbar.

Handelt es sich um die Erreichung äusserster Luftverdünnungen, so wird der zu evacuirende Raum direct bei *A* unter Vorschaltung eines einfachen Phosphorsäuregefässes angeschmolzen. Auf diese Weise wird mit Leichtigkeit jeder Hahn und Schliff am eigentlichen Vacuum vermieden, der Abschluss erfolgt nur durch das zwischen Trichterrohr und Fallrohr aufsteigende Quecksilber.

Die Pumpe¹⁾ hat neben ihrer Handlichkeit und selbstthätigen Wirksamkeit den Vorzug raschen Arbeitens. Sie verdankt denselben wesentlich der von der ursprünglichen v. Babo'schen Form abweichenden Fallröhre, Fig. 17, bei der ausser dem Tropfen des Quecksilbers nach Sprengels Princip auch die lebendige Kraft der fallenden Quecksilbermasse wie bei den Strahlpumpen ausgenutzt wird. Aus diesem Grunde verhält sich die Wirksamkeit der Pumpe zu der der ersten v. Babo'schen Form²⁾, gemessen durch die Zeit zur Erreichung derselben Luftverdünnung, wie 100:57. Ein Volumen von 1350 cm³ war nach 128 Minuten bis zu einem Druck von 0,00092 mm, nach 188 Minuten bis zu dem ohne jedes Erwärmen erreichbaren Minimum von 0,00028 mm = 0,37 Millionstel Atmosphären evacuiert. Dabei waren an dem auszu-

1) Sie wird von der Firma C. Desaga, Heidelberg hergestellt. Um eine völlig erschütterungsfreie Aufstellung zu erreichen und gleichzeitig die Zerbrechlichkeit auf ein Minimum zu reduciren, wird die Pumpe neuerdings an einem Holzbrett montirt, sodass man sie nach Belieben an den Tisch anschrauben oder wie ein Barometer an die Wand hängen kann.

2) Krafft, Chem. Ber. 29. p. 2240. 1896.

pumpenden Volumen zwei Siegellackkittungen und sieben Schlißstücke. Die Messung des Druckes geschah mit dem McLeod'schen Manometer. Der Wasserverbrauch betrug 0,44 cbm pro Stunde, der Druck der Wasserleitung 3,8 Atmosphären, es wurde eine sogenannte Geissler'sche Wasserluftpumpe verwendet. Gewöhnliche Entladungsröhren waren, wenn sie während des Pumpens beständig stark erhitzt wurden, in 90 Minuten bis zu einem Druck von 0,0044 mm evacuirt und konnten dann abgeschmolzen werden. Schon bei 0,04 mm war jede Spur weissen Entladungslichts verschwunden, man sah nur noch Glasfluorescenz.

12. Die benutzten Entladungsröhren waren, wie schon oben erwähnt (§ 10) birnförmige Glasgefässe, in deren Axe eine ebene scheibenförmige Aluminiumkathode von 20 mm Durchmesser sich befand. Die Anode bildete eine ähnliche Scheibe von 10 mm Durchmesser, die seitlich senkrecht zur Axe des Rohres eingeschmolzen war. Zur Erregung der Röhren diente ein grosses Ruhmkorff'sches Inductorium mit Foucaultunterbrecher. Die Stromstärke des Primärstroms betrug, wo nichts anderes bemerkt, 5 Amp. Von dem durch einen kleinen Accumulator betriebenen Foucaultunterbrecher war die Messingkugel, die zur Aenderung der Unterbrechungszahl dient, mit dem sie tragenden Stahldraht abgeschraubt, sodass die Zahl der Unterbrechungen möglichst gross war. Die Kathodenstrahlen trafen direct auf die der Kathode gegenüberliegende Glaswand der Röhre auf und erregten diese zu intensiv gelber Phosphorescenz.

13. Durch den Gebrauch werden die Röhren in zweifacher Hinsicht geändert. Die eine Aenderung betrifft den Inhalt der Röhre. Die Zahl der die Entladung vermittelnden Theilchen nimmt mit der Zeit des Stromdurchganges stetig ab, der Widerstand der Röhren wächst infolgedessen allmählich so stark, dass gar kein Stromdurchgang mehr erfolgt, die ganze vom Inductorium gelieferte Electricitätsmenge wird als Funkenstrom über die äussere Glasoberfläche zwischen den 20 cm voneinander entfernten Electroden entladen. Die andere Veränderung betrifft die von Kathodenstrahlen getroffene Glaswand der Röhre, deren helles Phosphorescenzlicht durch den Gebrauch sehr bald schwächer wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist eine dauernde Veränderung der Glaswand, wie sich sehr

hübsch an einer Crookes'schen Röhre mit Aluminiumkreuz¹⁾ beobachten liess. Auch ohne dass das Kreuz vorher einen Schatten auf die Glaswand geworfen hatte, leuchteten die dem Schattenkreuz entsprechenden Glasteile heller als die Umgebung, man sah bei heruntergeklapptem Aluminiumkreuz stets ein helles Kreuz in dunklem Feld auf der Glaswand, die Umgebung musste also durch frühere Bestrahlungen dauernd verändert sein. Neben dieser dauernden Veränderung des Glases, die bei den gewöhnlichen Glasbirnen zur Bildung braunschwarzer Flecke führt, die überhaupt nicht mehr phosphoresciren, tritt eine vorübergehende Abnahme der Wirksamkeit der Röhren auf, die zum Theil wenigstens von der Erwärmung der Röhren infolge des Stromdurchganges und der dadurch bedingten Zunahme des Gasdruckes und Abnahme des Phosphoreszenzlichtes herrührt. Besonders auffällig zeigte sich diese Ermüdung in dem folgenden Versuch: Auf einer in schwarzes Papier eingewickelten photographischen Platte lag ein aus Stanniolstreifen hergestelltes Photometer (vgl. § 15). Nachdem die eine Hälfte der Platte mit einer 10 mm dicken Bleiplatte bedeckt und dadurch vor der Einwirkung der Röntgenstrahlen geschützt war, wurde die andere Hälfte den Strahlen 60 Sec. ausgesetzt und dann auch diese durch Blei geschützt. Die Entladung ging weitere 5 Minuten durch die Röhre hindurch, bei einer Primärstromstärke von 8 Ampère. Nach dieser Zeit wurde die erste Hälfte der Platte 60 Sekunden unter dem Photometer exponirt, während die zweite durch das Blei geschützt blieb. Die entwickelte Platte wurde zerschnitten und durch Verschiebung der Streifen gegeneinander festgestellt, dass die Schwärzung der zuerst exponirten Hälfte zur anderen sich etwa wie 2:1 verhielt. Die Wirksamkeit der Röhre war also durch 5 Minuten dauernden Stromdurchgang auf den halben Betrag herabgesetzt. Daraus erklärt sich, was man bei chirurgischen Aufnahmen oft bemerkt hat, dass eine lange fortgesetzte Bestrahlung in ihren späteren Theilen verhältnissmässig immer weniger nützt.

14. *Fluoreszenzerscheinungen.* Eine grosse Anzahl Präparate wurden hinsichtlich ihrer Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-

1) Abbildung z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. 3. p. 886. Fig. 771.

erregung in Röntgenstrahlen verglichen. Die Substanzen lagen in gleichen Quantitäten dicht nebeneinander auf einer Glimmerplatte, die von unten bestrahlt wurde. Es fand sich von heller leuchtenden zu weniger hellen fortschreitend die Reihenfolge:

Calciumplatincyänür,
Magnesiumplatincyänür,
Kaliumplatincyänür,
Baryumplatincyänür,
Uranylfluoridfluorammonium,
Urannitrat,

und bei den Phosphoren

Schwefelstrontium mit Kupfer,
Scheelit, künstl.,
Schwefelcalcium mit Wismuth,
Flussspath (4 Varietäten).

Diese Reihenfolge gilt nur für die von uns untersuchten Präparate. Es zeigte sich nämlich, dass bei scheinbar gleicher chemischer Zusammensetzung das Leuchten sehr verschieden sein konnte: ein später bezogenes Kaliumplatincyänür übertraf zum Beispiel selbst obiges Calciumsalz; von vier Sorten Baryumplatincyänür verschiedener Herkunft leuchtete die eine ebenso hell wie dieses Kaliumsalz, eine andere weniger gut als das Uranylfluorid. Es scheint daher, dass ähnlich wie Klatt und Lenard¹⁾ für das Verhalten der Phosphore im Licht nachgewiesen haben, auch hier das Leuchten stark durch minimale Beimengungen fremder Substanz beeinflusst wird. Besonders interessant war in dieser Beziehung das Verhalten des von Lenard mit so grossem Erfolg bei seinen Arbeiten benutzten Krafft'schen Pentadecylparatolylketons, von dem im hiesigen Institut ein kleiner Vorrath war. Während dasselbe in Lenard'schen Strahlen sehr stark leuchtete, liess sich in Röntgenstrahlen, auf die gewöhnliche Art erzeugt, auch bei lange fortgesetzter Beobachtung im völlig dunklen Zimmer und äusserster Ueberanstrengung der Röhre keine oder doch nur eine sehr schwache Spur von Leuchten wahrnehmen.²⁾

1) Klatt und Lenard, Wied. Ann. **38**. p. 90. 1889.

2) Dorn, Abhandl. d. Naturf.-Ges. zu Halle, **21**. p. 78, findet ebenfalls kein Leuchten des von ihm benutzten Ketons.

Eine von Hrn. Prof. Krafft freundlichst zur Verfügung gestellte Probe desselben, aber weiter gereinigten Ketons leuchtete auch in den von einer Lenard'schen Röhre ausgehenden Strahlen nicht mehr. Folgt hieraus einerseits, dass unter der Voraussetzung gleicher physikalischer Natur beider Strahlungsgattungen jedenfalls ihre Farbe verschieden ist, so ergibt sich andererseits, dass die von Hrn. Lenard aufgefundenen Gesetzmässigkeiten¹⁾ streng genommen nur für die Strahlen gelten, die das Keton erregen.

Es war von Interesse, die beim Abschluss der Röhre durch dickere Metallschichten resultirenden Strahlen auf ihr Verhalten gegen das Keton zu untersuchen. Hierzu diente eine der Lenard'schen nachgebildete Röhre, die einmal durch einen Becher aus Aluminium, dann durch einen Magnesiumbecher abgeschlossen war. Die dem „Fenster“ entsprechende Metallfläche hatte etwa 1 mm Dicke. In beiden Fällen zeigte sich kein Leuchten der Ketone. Eine systematische Versuchsreihe mit allmählich gesteigerter Dicke der Metallschicht wurde noch nicht ausgeführt.

15. *Photographische Wirkungen.* Bei der durch Magnesium abgeschlossenen Röhre war die photographische Wirkung besonders stark. Eine mit der Metallfläche zur Berührung gebrachte, vor Licht geschützte Platte liess die kleinsten Ungleichheiten in der Dicke des Magnesiums hervortreten. Je dünner das Magnesium, um so stärker die Wirkung, entsprechend den auch bei Glasflächen gemachten Erfahrungen.

An acht photographischen Schichten verschiedener Lichtempfindlichkeit wurde ein Vergleich ihrer Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen durchgeführt. Hierzu diente ein aus Stanniol-schichten von stufenförmig wachsender Dicke hergestelltes Photometer, ähnlich der von Röntgen²⁾ und Zoth³⁾ zur Bestimmung der Durchlässigkeit verschiedener Substanzen beschriebenen Anordnung. Es ergab sich in voller Uebereinstimmung mit den von den Gebrüdern Lumière⁴⁾ ausgeführten Versuchen, dass die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine

1) Lenard, Wied. Ann. 56. p. 255. 1895.

2) Röntgen, l. c. p. 3.

3) Zoth, Wied. Ann. 58. p. 349. 1896.

4) Lumière, C. R. 122. p. 382. 1896.

für Röntgenstrahlen durchaus ihrer Lichtempfindlichkeit entspricht. Die gewöhnlichen Farbensensibilisatoren sind ohne Einfluss.

16. Ueber die Steigerung der photographischen Wirkung durch fluorescirende oder phosphorescirende Substanzen liegen bereits viele Versuche vor. Vergleiche mit den uns zu Gebote stehenden Substanzen ergaben von starker zu schwacher Wirkung fortschreitend die Reihenfolge

Kaliumplatincyänür,	Uranylfluorid,
Flussspath,	Baryumplatincyänür,
Scheelit,	Urannitrat,
Calciumplatincyänür,	Schwefelcalcium mit Wismuth.
Magnesiumplatincyänür,	

Das Kaliumplatincyänür übertrifft als Verstärkungsmittel alle übrigen Substanzen ganz bedeutend, auch wenn es sein Krystallwasser verloren hat (was an freier Luft nach kurzer Zeit eintritt), weil es dann violettes Licht ausstrahlt. Für Fluorescenzversuche ist es in diesem Zustand weniger brauchbar. Von den geprüften Flussspathvarietäten erwiesen sich alle zur Verstärkung der photographischen Wirkung geeignet; selbst feines Flussspathpulver gewöhnlicher Handelsbeschaffenheit, wie es zu Aetzzwecken gebraucht wird, zeigte eine deutliche Wirkung. Flussspath und Scheelit haben den für die photographische Verstärkung grossen Vorzug, lange Zeit nachzuleuchten, oft viele Minuten. Man erhält daher viel intensivere Wirkungen, wenn man die Substanzen auch nach der Exposition eine Weile mit der Bromsilbergelatine in Berührung lässt. Allerdings bleibt dem Kaliumplatincyänür gegenüber der bedeutende Nachtheil der körnigen Structur. Das Kaliumplatincyänür ist sehr viel durchlässiger für die Strahlen als alle übrigen fluorescirenden Körper. So kommt es, dass wenn man durch die Salze hindurch eine Platte belichtet, bei kurzer Exposition alle übrigen Substanzen sich dunkel auf hellem Grunde abbilden, während das Kaliumsalz sehr hell auf dunklem Grunde erscheint.

17. *Das Anwachsen der Fluorescenz mit der Zeit.* Schon bei der Besprechung des Leuchtens der Flussspathe in den Strahlen hätte erwähnt werden sollen, dass das Licht der

Krystalle allmählich bis zu einem Maximum zunimmt und nach Aufhören der Bestrahlung langsam abklingt. Die Zeit der Zunahme ist von Krystall zu Krystall verschieden. Einige leuchten fast momentan mit ihrer grössten Helligkeit, andere brauchen Minuten, um erregt zu werden. Allgemein zeigt sich auch die Zeit des Abklingens um so grösser, je länger die Erregung bis zum Maximum dauerte, ohne dass etwa beide Zeiten gleich wären.

Diese bei Phosphoren nicht auffällige Erscheinung zeigt sich in höchst eigenthümlicher Weise auch bei nur fluorescenzfähigen Körpern. Während hier die Wirkung momentan mit der Bestrahlung aufhört, dauert es unter Umständen eine gewisse Zeit, bis das Licht sein Maximum erreicht. Die Versuche¹⁾ wurden mit Schirmen von Baryum- und Calciumplatin-cyanür angestellt. Hält man bei völlig verhüllter Röhre die Hand vor den Schirm und bestrahlt, so erscheint zuerst ein schwarzer Schatten der ganzen Hand, allmählich werden die Fleischtheile heller und nun treten auch die Knochen hervor. Der ganze dann bis zum Maximum gesteigerte Process verläuft oft in einer, oft in 3 bis 5 Secunden. Die Wirkung ist deutlicher, wenn man zwischen Hand und Schirm ein Buch einschaltet (etwa von der Dicke eines Annalenbandes). Sie rührt nicht her von Veränderungen der Röhre während des Stromdurchganges, da sie bei Einschalten von Buch und Hand nach längerer Thätigkeit der Röhre ebenfalls beobachtet wird. Sie ist nicht subjectiv, denn sie zeigt sich auch, wenn ein Beobachter die geschlossenen Augen erst kurz nach Einschalten von Buch und Hand auf ein von einem anderen Beobachter gegebenes Zeichen öffnet. Die Wirkung tritt nur bei beträchtlicher Dicke der eingeschalteten Schicht hervor, wird z. B. bei 2 mm dicken Schichten aus Glas oder Aluminium nicht bemerkt. Sie ist keineswegs bei allen Röhren zu beobachten, unter sechs geprüften waren z. B. nur zwei wirksam, zeigt sich leichter bei schwachen als bei starken Strömen und ist sogar abhängig von der Beschaffenheit des Inductionsapparates. Eine Röhre, die die Wirkung sehr deutlich bei Anwendung

1) Alle hierher gehörigen Versuche sind gemeinschaftlich von Hrn. Geheimrath Quincke, meinen Collegen Greber, Dr. Kellner und mir ausgeführt.

eines Siemens'schen Inductors mit Deprezunterbrecher zeigte (Primärstrom 5 Amp., 65 Volt, Funkenlänge 6 cm), versagte bei einem Keiser- und Schmidt'schen Inductionsapparat mit Wagner'schem Hammer (Funkenlänge 4 cm). Welcher Art aber die Wirkung auch sein mag, das eine lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass sie nicht von einer Wellenbewegung herrühren kann, denn die Durchlässigkeit eines Körpers für Wellen kann, wo chemische Veränderungen ausgeschlossen sind, nicht mit der Zeit wachsen. Wir schliessen daher aus unseren Versuchen, dass ein Theil der von den Röhren ausgehenden Erregung keine Wellenbewegung ist. Vielleicht ist derselbe rein electricischer Natur. Die Wirkung erfolgt zwar auch durch eine zur Erde abgeleitete Metallhülle hindurch, doch sind electricische Erscheinungen möglich, bei denen eine solche Ableitung sich unwirksam erweist.

18. *Versuche über Durchlässigkeit.* Winkelmann und Straubel¹⁾ haben zuerst sorgfältiger untersucht, wie sehr die Durchlässigkeit des Glases von seiner Zusammensetzung abhängt. Bisher ist indessen Glas stets undurchlässiger als Aluminium gefunden worden.²⁾ Ein Satz Mikroskopdeckgläschen von je 0,1 mm Dicke zeigte bei einer photographischen Vergleichung genau dieselbe Durchlässigkeit wie eine Anzahl geschichteter Aluminiumbleche von gleicher Gesamtdicke.

Eine grosse Anzahl von Riess und Rose³⁾ bei ihren pyroelectricischen Untersuchungen benutzte Mineralien wurden photographisch und mit dem Fluorescenzschirm in ihrer Durchsichtigkeit verglichen. Fig. 18 Taf. VIII giebt das Resultat der photographischen Vergleichung und zwar bezeichnet

1. Kieselzinkerz	1,8 mm	7. Turmalin	2,0 mm
2. Bergkrystall	3,3 „	8. „ Elba	3,8 „
3. Borazit	5,3 „	9. Skolezit	8,5 „
4. „	7,2 „	10. Natrolith	1,7 „
5. Turmalin	3,1 „	11. „	2,6 „
6. „	6,0 „	12. Beryll	8,5 „

1) Winkelmann und Straubel, Jen. Zeitschr. f. Naturwissensch. 30. N. F. p. 23. S. A. 1896.

2) Röntgen, l. c. Zoth, l. c.

3) Riess und Rose, Pogg. Ann. 49. p. 353. 1843.

13. Arragonit	5,4 mm	20. Bergkrystall	1,3 mm
14. Topas	4,2 „	21. Topas	9,3 „
15. Melanit	8,4 „	22. Turmalin	3,0 „
16. Beryll	7,0 „	23. „	3,0 „
17. Bergkrystall	1,3 „	24. „	3,0 „
18. Prehnit	3,1 „	25. Struvit	8,3 „
19. Skolezit	2,3 „	26. „	3,0 „

Die Dickenangaben beziehen sich bei den auch im Bilde leicht erkennbaren Stücken ungleicher Beschaffenheit stets auf die dickste Stelle. Interessant ist die verschiedene Durchlässigkeit der Turmaline bei gleicher Dicke, die starke Durchlässigkeit des Struvit auch in dicken Schichten, die ausserordentliche Undurchlässigkeit des Kieselzinkerzes im Vergleich z. B. mit Beryll (12) und Topas (21). Uebrigens treten die Unterschiede im Lichtdruck weniger gut hervor als auf der Platte und auf dieser viel weniger gut als auf dem Fluoreszenzschirm. Mit letzterem sieht man z. B., dass bei dem zur Hälfte gelb gefärbten Topas (21) die gefärbte Seite undurchlässiger ist als die andere vollkommen klare.

19. Röntgenstrahlen vermögen die nach Goldstein's¹⁾ Untersuchungen durch Kathodenstrahlen innerhalb des Entladungsrohres mit Leichtigkeit bewirkte Farbenänderung und Zersetzung der Salze nicht herbeizuführen. Da minimale Mengen Feuchtigkeit die Zersetzung verhindern, wurden die Versuche in zum Theil durch Glas, zum Theil durch Aluminium verschlossenen Gefässen vorgenommen, in denen reines Chlornatrium unter andauerndem Hindurchgehen eines sehr sorgfältig getrockneten Luftstromes durch starkes Erhitzen von den letzten Wasserspuren befreit wurde. Auch bei sehr starker und längere Zeit fortgesetzter Bestrahlung war das Resultat negativ, die Strahlen haben auch in dieser Beziehung andere Eigenschaften als die magnetisch ablenkbare zweite Kathodenschicht.²⁾

20. Versuche über die Dampfstrahlreaction und die Wider-

1) Goldstein, Ber. d. Berliner Akademie 38. p. 937. 1894.

2) Diese Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Locke angestellt worden.

standsänderung der Selenzellen sind inzwischen bereits von Richarz¹⁾ und Haga²⁾ veröffentlicht. Erwähnenswerth erscheint, da numerische Angaben nicht vorliegen, dass die von mir benutzte Selenzelle in Röntgenstrahlen eine Widerstandsabnahme von im Maximum 32 Proc. erfuhr. Diffuses Tageslicht gab eine Aenderung von 65 Proc. Zu Intensitätsmessungen ist die Selenzelle wegen der Veränderungen, die sie selbst durch die Bestrahlung erleidet, nicht brauchbar; man erhält bei scheinbar gleichen äusseren Verhältnissen stark verschiedene Werthe. Die Empfindlichkeit der Zelle lässt sich daraus beurtheilen, dass eine Kerze bei 10 m Abstand eine Widerstandsänderung von 180 Ohm = 1,7 Proc. ergab. Electricische Wellen der verschiedensten Wellenlänge bis herunter zu solchen von 10 mm haben auch bei bedeutender Intensität nicht den geringsten Einfluss auf die Selenzelle; die Röntgenstrahlen scheinen also darnach in ihren Eigenschaften den Lichtstrahlen ähnlicher zu sein.

21. *Versuche über Brechung.* Winkelmann und Straubel³⁾ haben aus ihren Versuchen für die Metalle einen Brechungsexponenten von 1—0,0038 abgeleitet, während Voller⁴⁾ mit sogenannten Focusröhren für Diamant, Aluminium und Kupfer keine Brechung nachzuweisen vermochte. — Um den Versuchen eine möglichst grosse Genauigkeit zu geben, musste eine ganze Anzahl Fehlerquellen überwunden werden. Die zuerst angewandten Bleispalte wurden bald durch Platinspalte, diese nach manchen Versuchen durch zwei sehr fein einstellbare Messingspectralspalte ersetzt, die in Gemeinschaft mit einem Halter für die photographische Platte auf der Gleitschiene eines Melloni'schen Wärmestrahlungsapparates⁵⁾ beweglich waren und in jeder Stellung fixirt werden konnten. Dem ganzen Apparat wurde eine feste Aufstellung gegeben, um unabhängig zu sein von den Erschütterungen, die der Unterbrecher des Inductionsapparates erzeugte. Die Spalte

1) Richarz, Mittheil. des Naturw. Ver. für Neuvorpommern und Rügen. 1896. S. A.

2) Haga, Nature 54. p. 109. 1896.

3) Winkelmann und Straubel, l. c.

4) Voller, Jahrb. d. Hamb. Wissensch. Anst. 13. S. A. 1896.

5) Abbildung vgl. Quincke, Pogg. Ann. 132. Taf. II, Fig. 4.

befanden sich in einem Abstand von 40 mm voneinander und hatten beide die Breite von 0,05 mm. Bei dieser Feinheit konnte die photographische Platte, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen, in einen Abstand von 40 mm vom zweiten Spalt gebracht werden. Die Platte war in doppeltes schwarzes Papier eingehüllt, das auch bei zweistündiger Bestrahlung mit electrischem Licht und dem Licht intensiver Entladungsfunken sich als völlig undurchlässig erwies. Auf das Parallelstellen der Spalte wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Das Prisma war mit seiner einen Fläche auf die vordere ebene Seite der Spaltbacken des zweiten Spaltes so aufgeklebt, dass es die Hälfte des Spaltes völlig bedeckte. Auf ihrer Rückseite waren die Spaltbacken, wie bei optischen Instrumenten üblich, keilförmig zugeschliffen, doch ergab sich hieraus kein Nachtheil, denn der Unterschied der Durchlässigkeit der freien Spaltöffnung und der Ränder der Spaltbacken war auch mit aufgelegtem Prisma so gross, dass stets vollkommen scharf begrenzte Bilder der Oeffnung erhalten wurden. Auch mit dem Mikroskop war keine Spur von Intensitätsunterschieden innerhalb des Spaltbildes zu beobachten.

Erst nach manchen Versuchen wurde die Bedeutung einer Fehlerquelle erkannt, die bei allen bisher ausgeführten Bestimmungen nicht vermieden ist. Da die Entladungsröhre Strahlen nach allen Richtungen des Raumes aussendet, können bei der beschriebenen Anordnung Strahlen aus der freien Spalthälfte auf den Theil der photographischen Platte gelangen, der den vom Prisma bedeckten Spalttheilen entspricht und so zu Missdeutungen Anlass geben. Durch passende Wahl der Abstände der beiden Spalte im Verhältniss zum Abstand der photographischen Platte vom Prisma wurde bei Voller¹⁾ der Fehler zwar vermindert, aber wie Fig. 3, Taf. VII der Abhandlung zeigt, nicht vermieden. Man wird völlig frei davon, wenn man den ganzen Raum zwischen Spalt und photographischer Platte durch horizontale Bleiplatten über und unter dem Prisma in drei vollkommen voneinander getrennte Kammern scheidet.

Fig. 19 Taf. VIII giebt das mit einem Kupferprisma von 30° gewonnene Bild wieder. Das Prisma bedeckte die untere Spalt-

1) Voller, l. c. p. 12.

hälfte (schwache Linie von der Mitte abwärts). Exposition 3 Stunden, Primärstrom 5 Amp. Die obere Linie entspricht der freien Spalthälfte. Die Differenz der beiden Spaltbilder wurde mit Hülfe eines feinen Nobert'schen Gitters als Objectivmikrometer unter dem Mikroskop gemessen. Der Abstand zweier Gitterfurchen betrug 0,030063 mm. Obgleich eine Ablenkung um 0,0075 mm noch mit Sicherheit zu erkennen war, war ein Unterschied der beiden Linien nicht nachweisbar. (Anwendung einer starken Vergrößerung ist wegen des Kornes der Silberschicht unmöglich.) Aus dem Versuch ergibt sich daher, dass der Brechungsexponent des Kupfers um höchstens 0,0003 von der Einheit abweichen kann.

Ein Versuch mit einem Strahlprisma von 60° hatte dasselbe Ergebniss; der Brechungsexponent des Stahles liegt also ebenfalls zwischen den Grenzen $1 \pm 0,0003$.

Eine deutliche Brechung, und zwar von der brechenden Kante weg, fand sich dagegen bei einer Anzahl Glasprismen und Arragonit. Aus der gemessenen Ablenkung ergeben sich für den Brechungsexponenten die Werthe

	Prismenwinkel	gemessene Ablenkung	Brechungs-exponent
Flintglas I	$\varphi = 30^\circ 34' 52,5''$	0,083 mm	$n = 1,0043$
„ II	30 34 52,5	0,075	1,0032
Thalliumglas	29 2 22	0,045	1,0020
Arragonit	30	0,098	1,0040

Setzt man die Prismenkante nach links statt nach rechts, so erfolgte die Ablenkung nach der anderen Seite; sie konnte also nicht von Fehlern der Versuchsanordnung herrühren. Ob sie aber von wirklicher Brechung herrührt oder Folge der stärkeren Absorption nach dem dicken Ende des Prismas hin ist, muss vorläufig als offene Frage betrachtet werden.

22. *Beugungsversuche.* Schon bei Versuchen mit Diaphragmen über die geradlinige Ausbreitung der Strahlen hatten die Bilder sehr oft helle und dunkle Randsäume gezeigt, deren Aussehen lebhaft an Interferenzfransen erinnerte. In sehr vielen Fällen erklären sich diese Streifen, die besonders bei verhältnissmässig breiten Oeffnungen und Spalten auftreten, wenn man geometrisch die durch dieselben gehenden Strahlen-

kegel construirt: es findet sich ein stark beleuchtetes mittleres Feld und zu beiden Seiten weniger intensive Randzonen, entsprechend Kern- und Halbschatten hinter einem dunklen Körper. Bisweilen und zwar besonders bei relativ dicken Spaltwänden sieht man so deutliche Maxima und Minima, dass man geneigt ist, sie für Interferenzstreifen zu halten.

Aus solchen mit zwei Spalten angestellten Versuchen sind von Kümmell¹⁾ und Fomm²⁾, welche die Streifen als Fresnel'sche Interferenzerscheinungen ansehen, Bestimmungen der Wellenlänge der Röntgenstrahlen abgeleitet. Die Berechnung der Kümmell'schen Resultate ist aus der Abhandlung nicht zu ersehen. Nach den von Schmidt³⁾ angegebenen Formeln sind dieselben nicht erhalten, wie eine annähernde Berechnung mit Hilfe der beigegebenen Figuren ergibt. Rechnet man nach der richtigen, von Fomm⁴⁾ benutzten Formel

$$y = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot r^2,$$

so finden sich aus den Daten eines und desselben Versuches so stark verschiedene Werthe, dass ein Irrthum vorzuliegen scheint. Der von Voller⁵⁾ gegen die Fomm'schen Versuche gemachte Einwand, dass die gefundenen Streifen keine Interferenzerscheinung sein können, weil sie umso mehr verschwinden, je enger der Spalt genommen wird, ist nicht stichhaltig, denn ganz dasselbe tritt für die von Fomm benutzten centralen Streifen auch bei optischer Interferenz ein.⁶⁾ Der nach Fomm's Methode von Voller gefundene abweichende Werth der Wellenlänge $\lambda = 200,10^{-6}$ kann sehr wohl thatsächlichen Verhältnissen entsprechen und ist z. B. durch die Verwendung anderer Entladungsröhren erklärbar (vgl. § 23 und 24).

1) Kümmell u. Schmidt, Abhandl. d. Naturf. Ges. zu Halle. 21. 1896. S. A.

2) Fomm, Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wissensch. 26. Heft II. 1896; Wied. Ann. 59. p. 350. 1896.

3) Schmidt: Kümmell u. Schmidt, l. c. p. 7.

4) Fomm, l. c. p. 352, oder Verdet-Exner, Wellentheorie des Lichtes. 1. p. 276.

5) Voller, l. c. p. 15.

6) Lommel, Abhandl. d. bayr. Akad. 2. Kl., 15. III. p. 115.

Viele Versuche mit Gittern aus feinem Platindraht, bei denen die Einstellung sich sehr bequem mit Hülfe der optischen Beugungsbilder ausführen liess, verliefen völlig resultatlos.

23. Da ich die bei dicken Spaltwänden auftretenden Interferenzstreifen für eine Folge streifender Reflexion hielt, wurde versucht, klarere Resultate durch Schaffung möglichst günstiger Bedingungen für das Zustandekommen streifender Reflexion zu erzielen. Diese Bemühungen waren von Erfolg begleitet. Durch die ausserordentliche Einfachheit der Versuchsanordnung sind Fehlerquellen irgend welcher Art möglichst ausgeschlossen.

Die ersten Versuche wurden mit einer einfachen Bleikante von 2 mm Dicke angestellt, die 50 mm vor einem sehr feinen und scharfen Spalt stand. Hinter diesem befand sich in 76 mm Abstand die photographische Platte. Die Strahlen der Entladungsröhre, die an der Bleikante streifend vorbei gegangen waren, durchdrangen aber den engen Spalt und gelangten auf die photographische Platte, auf der in dieser Weise eine bestrahlte und eine von Strahlen vollkommen freie Fläche aneinander grenzten. An der Grenze von Hell und Dunkel sieht man ziemlich scharfe Interferenzstreifen, die auch in der Reproduction, Fig. 20, Taf. VIII, deutlich hervortreten. Expositionszeit 10 Min., Primärstrom 5 Amp. Aus weiter unten zu besprechenden Gründen ist der dem geometrischen Schatten entsprechende Theil der Platte nicht vollkommen dunkel, wodurch die Klarheit des Bildes sehr leidet. Es konnte daher nur das erste Maximum zu Messungen benutzt werden, während in Wirklichkeit zwei Maxima und zwei Minima sich wahrnehmen liessen.

Nehmen wir an, dass die beobachteten Streifen analogen Vorgängen ihr Dasein verdanken, wie wir sie für das Zustandekommen der optischen Interferenzerscheinungen voraussetzen, so lässt sich eine Bestimmung der Wellenlänge auf die Ueberlegung gründen, dass der Abstand der Mitte des ersten Minimums von der Mitte des ersten Maximums bei Wellen verschiedener Grösse der Wellenlänge proportional sein muss. Als Vergleichsgrösse war die Wellenlänge des Natriumlichtes am geeignetsten. Statt der Entladungsröhre wurde also, ohne an der Versuchsanordnung irgend etwas zu ändern, eine Natronflamme aufgestellt. Die Messung der Interferenzstreifen

des Natriumlichtes geschah mit Hülfe einer Fresnel'schen Lupe, deren Mikrometer genau an die der photographischen Schicht entsprechende Stelle gebracht wurde. Auf diese Weise ergab sich aus zwei voneinander unabhängigen Versuchen die Wellenlänge $\lambda = 349$ und $\lambda = 367 \cdot 10^{-6}$ mm.

Abstand d. Mitte. d. 1. Min. von Mitte d. 1. Max.		Wellenlänge
bei Na-Licht	bei Röntgenstrahlen	
I. Versuch 0,37 mm	0,22 mm	349,10 ⁻⁶ mm
II. „ 0,40	0,25	367,10 ⁻⁶

24. Zu späteren Versuchen diente ein grosser ebener Silberspiegel (11 × 18 cm), der mit Hülfe eines horizontalen Tischchens an der oben erwähnten Schiene beliebig verstellbar war. Der Entladungsröhre zunächst stand ein Spalt von etwa 2 cm Breite. 5 cm von diesem entfernt befand sich ein zweiter ganz enger Spectralspalt. Derselbe war so weit als möglich zusammengeschraubt, sodass er eine feine, schwach keilförmige Linie bildete, die an ihrer breitesten Stelle 0,05 mm breit war. Die zufällige Keilform wurde absichtlich beibehalten; um die Wahrscheinlichkeit der Entstehung schärferer Bilder für Theile des Gesichtsfeldes der photographischen Platte zu vergrössern. Vorversuche lieferten den Beweis, dass die beiden Spalte allein, ohne Anwendung des Spiegels, zu irgend welcher Streifenbildung auf der Platte keinen Anlass gaben. In das aus dem horizontal gestellten zweiten Spalt austretende Strahlenbündel wurde nun der Silberspiegel gebracht. Sein Abstand vom Spalt betrug 6,5 cm, der Abstand des Spiegelendes von der photographischen Platte 31,6 cm, sodass die ganze Entfernung Spalt-Platte = 56,1 cm war. Die Einstellung des Spiegels geschah mit Natriumlicht. Seine Neigung wurde so lange geändert, bis die optischen Interferenzstreifen möglichst deutlich erschienen.

Die Expositionszeit mit Röntgenstrahlen wurde variirt von 20 Minuten bis zu 5 Stunden. Dennoch gelang es trotz vieler Versuche auf keine Weise, absolut klare Bilder der Interferenzstreifen zu erzielen. Stets erwiesen sich die Stellen der Minima und die im geometrischen Schatten liegenden Theile der photographischen Platte ebenfalls afficirt. Die Ursache dieser störenden Erscheinung muss zum Theil in solchen von der

Entladungsröhre ausgehenden Strahlen gefunden werden, die wie die Lenard'schen in Gasen diffus verlaufen, zum Theil erklärt sie sich aus der von Winkelmann und Straubel¹⁾ zuerst beobachteten Thatsache, dass jeder von Röntgenstrahlen getroffene Körper wieder Ausgangspunkt einer nach allen Richtungen des Raumes gehenden Strahlung wird, deren Eigenschaften vorläufig unbekannt sind.

Die erhaltenen Platten zeigen alle Interferenzstreifen und zwar ist der Abstand der Mitte des ersten Minimums von der Mitte des ersten Maximums bei allen von gleicher Grössenordnung. Für zwei Platten wurde wie oben (25) dieser Abstand für Natriumlicht gemessen. Dadurch ergaben sich folgende Resultate:

Abstand des 1. Min. von des Mitte des 1. Max.		Wellenlänge
bei Na-Licht	bei Röntgenstrahlen	
0,225 mm	0,30 mm	784,10—6 mm
0,20	0,30	883,10—6

Wie weit die beobachteten Streifen wirklichen Interferenzerscheinungen ihren Ursprung verdanken und ob ein tieferer Grund vorliegt, dass die bei streifender Reflexion an Blei erhaltenen Werthe zu den bei Silber gefundenen sich annähernd wie 1:2 verhalten, das zu entscheiden, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die verschiedenen Resultate könnten auch daher rühren, dass beide Versuchsreihen mit verschiedenen Entladungsröhren angestellt wurden.

25. Um die Beobachtungsmethoden möglichst zu variiren, machte ich folgenden Versuch. Vor einer Entladungsröhre wurde ein aus einer dicken Bleiplatte geschnittenes Diaphragma von 14 mm Durchmesser aufgestellt. 2 cm vor diesem befand sich ein sehr enges Diaphragma aus Blei von 1 mm Dicke mit einem Loch von 0,5 mm Durchmesser. In den Kegel divergirender Strahlen, die aus dieser feinen Oeffnung austraten, wurde eine sehr feine Stahlnadel gebracht, deren Dicke an ihrem cylindrischen Theil nur 0,173 mm betrug. Abstand der Nadel vom Diaphragma 30,7 mm; 64,8 mm vom Dia-

1) Winkelmann u. Straubel, l. c. p. 8.

phragma entfernt wurde eine photographische Platte aufgestellt. Bei einstündiger Exposition und einer Primärstromstärke von 5 Amp. wurde ein scharfes Bild der Nadel erhalten. Fig. 21 veranschaulicht das Bild der Spitze der Nadel in 50facher Vergrößerung.

Die Mitte des Bildes zeigt sich durchzogen von einer im Negativ schwarzen Linie, die also einer Maximalwirkung der Strahlen entsprechen würde, und diese Linie erleidet an der Spitze zwei deutliche Unterbrechungen, deren Grösse mit der Verringerung der Nadeldicke abnimmt. Diese abwechselnd hellen und dunklen Stellen fasse ich auf als hervorgebracht durch die Interferenz der durch die Nadel hindurchgehenden und der an den Rändern gebeugten Strahlen. Der Versuch wäre also den lamellaren Beugungserscheinungen von Quincke¹⁾ an die Seite zu stellen.



Fig. 21.

Unabhängig von jeder Theorie beweist dieser Versuch, dass in den von Entladungsröhren ausgesandten Strahlen jedenfalls Wellenbewegungen vorhanden sind.¹⁾

26. Lässt man die Gültigkeit der in der Optik üblichen Betrachtungsweise für diese Wellenbewegung zu, so kann zur Bestimmung der Wellenlänge die folgende Ueberlegung dienen. Man denkt sich den Cylinder, Fig. 22, auf den die Strahlen von P aus auffallen, rechts und links von PP_1 in Fresnel'sche Zonen getheilt, sodass die Wirkung jeder Zone von der halben vorhergehenden und der halben folgenden zerstört wird. Dann können wir die Betrachtung auf die halbe centrale Zone und die halbe Randzone beschränken, um die Intensität der Strahlung im Punkte P_1 zu bestimmen. Bezeichnet n den Brechungsexponenten des Cylinders, λ_1 die Wellenlänge im Cylinder, λ die Wellenlänge in Luft, so ergeben sich als Componenten der Geschwindigkeit nach PP_1 und PCP_1

$$u = A \sin \left(\frac{t}{T} - \frac{a + b - 2r}{\lambda} - \frac{2r}{\lambda_1} \right) 2\pi;$$

1) Quincke, Opt. Exp. Unters. 10.; Pogg. Ann. 132. p. 321.

$$u_1 = A \sin \left(\frac{t}{T} - \frac{PC + CP_1}{\lambda} \right) 2\pi$$

oder da

$$PC = a + \frac{1}{2} \frac{r^2}{a}, \quad P_1 C = b + \frac{1}{2} \frac{r^2}{b},$$

$$u = A \sin \left(\frac{t}{T} - \frac{a+b}{\lambda} - \frac{2r(n-1)}{\lambda} \right) 2\pi;$$

$$u_1 = A \sin \left(\frac{t}{T} - \frac{a+b}{\lambda} - \frac{r^2}{2\lambda} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right) 2\pi.$$

Demnach ist die Intensität in P_1 gegeben durch

$$I = 2 A^2 (1 + \cos \Delta) = 4 A^2 \cos^2 \frac{\Delta}{2} \\ = 4 A^2 \cos^2 \left(r(n-1) - \frac{r^2}{4} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right) \frac{2\pi}{\lambda}$$

oder

$$I = 4 A^2 \cos^2 r^2 \left(\frac{n-1}{r} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right) \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Demnach tritt Dunkelheit ein für

$$\frac{\Delta}{2} = \frac{\pi}{2}, 3\frac{\pi}{2}, \dots$$

wo

$$\frac{\Delta}{2} = r^2 \left(\frac{n-1}{r} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right) \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Daraus ergibt sich für das erste Minimum

$$\lambda = 4 r^2 \left(\frac{n-1}{r} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right)$$

oder

$$\lambda = 4 r^2 \left(\frac{n}{r} - \frac{1}{r} \left(1 + \frac{r}{4a} + \frac{r}{4b} \right) \right)$$

oder für kleine Werthe von r

$$\text{beim 1. Minimum } \lambda = 4 r(n-1),$$

$$\text{beim 2. Minimum } \lambda = \frac{4}{3} r(n-1).$$

Hierin bezeichnet n den Brechungsexponenten des Stahles und r die halbe Dicke der Nadel an der Stelle des ersten und zweiten Minimums. In unserem Falle war für das erste Minimum $r = 0,053$ mm, für das zweite $r = 0,156$ mm. Setzen wir den Brechungsexponenten des Stahles $n = 1,0003$, so würden sich hieraus die Wellenlängen $\lambda = 0,000\,0159$ und $\lambda = 0,000\,0156$, also im Mittel $\lambda = 16,10 \cdot 10^{-6}$ ergeben. Für beide

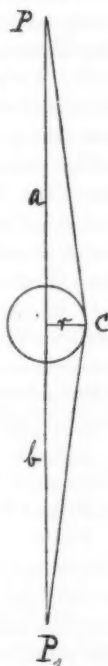


Fig. 22.

Minima ergibt sich demnach sehr nahezu derselbe Werth der Wellenlänge. Dieser Werth stimmt mit dem von Fomm¹⁾ erhaltenen $\lambda = 14,10^{-6}$ überein, doch kann der Bestimmung wegen der starken Abhängigkeit vom Brechungsexponenten grosse Bedeutung nicht beigelegt werden.

27. Aus allen bisherigen Versuchen ist zu entnehmen, dass die Röntgenstrahlen eine grosse Mannigfaltigkeit je nach der Untersuchungsmethode zeigen und dass es in ihnen jedenfalls Wellen verschiedener Wellenlänge giebt. Ob diese Wellen longitudinal oder transversal sind, darüber lässt sich auf Grund von Brechungs- und Beugungsversuchen natürlich nichts aussagen. Da die uns bekannten Transversalwellen derselben Grössenordnung, wie die in §§ 23 und 24 bestimmten durch schwarzes Papier hindurch keine photographischen Wirkungen ausüben, darf die Vermuthung ausgesprochen werden, dass diese Wellen longitudinal sind.

Ich gebe zum Schluss eine Zusammenstellung aller bisherigen Wellenlängenbestimmungen.

Beobachter	Wellenlänge	Methode
Kümmell	$3300 \cdot 10^{-6}$ mm	Beugung durch Spalte
Sagnac ²⁾	$40 \cdot 10^{-6}$	" " Drahtgitter
Fomm	$14 \cdot 10^{-6}$	" " Spalt
Voller	$200 \cdot 10^{-6}$	" " "
Precht	$16 \cdot 10^{-6}$	Lamellare Beugung
"	$360 \cdot 10^{-6}$	Interferenz durch streif. Reflexion
"	$830 \cdot 10^{-6}$	" " " "

Mir bleibt die angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Quincke für seine ausserordentlich lebenswürdige Unterstützung und bereitwillige Förderung auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die photographische Fixirung der Erscheinungen der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen³⁾ bestätigt die

1) Fomm, l. c.

2) Sagnac, Compt. rend. 122. Nr. 13.

3) Das Wort „Kathodenstrahlen“ enthält keine weitere Annahme, als dass zur Erzeugung der Strahlen eine Kathode nöthig ist.

von Hittorf gefundenen Resultate, wonach die magnetische Ablenkung mit den Forderungen des Biot-Savart'schen Gesetzes in Uebereinstimmung ist.

2. Goldstein's Canalstrahlen und Röntgenstrahlen sind Kathodenstrahlen, die durch Magnete nicht abgelenkt werden. Die ersteren haben keine fluorescirenden und photographischen Wirkungen wie die letzteren. Es giebt also Kathodenstrahlen verschiedener Qualität, die durch den Magneten nicht abgelenkt werden.

3. Bei Untersuchung der Absorption der Röntgenstrahlen durch Metalle, Glas und Krystalle mit Phosphoreszenzschirm und photographischer Platte ergiebt sich, dass die Absorption nicht nur von der Dicke und Dichtigkeit, sondern auch von der chemischen Beschaffenheit der absorbirenden Substanz abhängt, abweichend von den Resultaten früherer Beobachter.

4. Die Röntgenstrahlen breiten sich nahezu geradlinig aus, sie wirken condensirend auf einen Wasserdampfstrahl und ändern den electricischen Leitungswiderstand von Selenzellen um 32 Proc.

5. Die von Goldstein gefundene Zersetzung trockener Salze durch die Strahlen der zweiten Kathodenschicht kann man mit Röntgenstrahlen nicht erhalten.

6. Das verschiedene Verhalten des Lenard'schen und Röntgen'schen Strahlen gegen Pentadecylparatolyketon zeigt die verschiedene Qualität beider Strahlungen.

7. Ein Theil der von Entladungsröhren ausgehenden Strahlung ist *keine Wellenbewegung*, da die Stärke der Absorption der Röntgenstrahlen durch Papier von der Zeit abhängt, welche die Strahlung dauert. Vielleicht ist dieser Theil rein electricischer Natur.

8. Die Röntgenstrahlen zeigen Interferenzerscheinungen (Beugung durch Spalte, Interferenz directer und streifend reflectirter Strahlen, lamellare Beugungserscheinungen), bestehen also zum Theil in *Wellenbewegungen*.

9. Der Brechungsexponent verschiedener Glassorten ist um 0,004 grösser als 1, der von Eisen und Kupfer weicht um höchstens $\pm 0,0003$ von der Einheit ab.

10. Die mit Interferenz directer und streifend reflectirter Strahlen angestellten Messungen gaben für die Wellenlänge

der durch schwarzes Papier hindurchgehenden Röntgenstrahlen $\lambda = 370 \cdot 10^{-6}$ mm und $\lambda = 830 \cdot 10^{-6}$ mm. Da transversale Lichtwellen gleicher Wellenlänge nicht durch schwarzes Papier hindurchgehen, kann man die Vermuthung aussprechen, dass die Röntgenstrahlen zum Theil aus Longitudinalwellen bestehen.

11. Mit Interferenz directer und streifend reflectirter Strahlen fand ich Wellenlängen, die nahezu zweimal und viermal so gross sind, wie diejenigen, die Voller durch Beugung an einem Spalt erhalten hat.

8. *Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten; von J. Pauer.*

Zahlreiche Forscher haben sich die Aufgabe gestellt, Beziehungen abzuleiten einerseits zwischen der Lage der Absorptionstreifen verschiedener Substanzen und ihrer chemischen Constitution, andererseits zwischen der Lage der Absorptionstreifen und den Eigenschaften des Lösungsmittels, in denen die betreffenden Substanzen gelöst sind.

Die Untersuchungen haben sich auf das infraroth, sichtbare und ultraviolette Gebiet des Spectrums erstreckt. Eine grosse Anzahl von Regelmässigkeiten ist dabei gewonnen worden, die allerdings auch zahlreichen Ausnahmen unterliegen. Der Grund für letztere dürfte der sein, dass einestheils meist recht complicirte Verbindungen zur Untersuchung gelangten, andernteils im flüssigen Zustand oft nur schwer übersehbare physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen den Moleculen des Lösungsmittels und denen der gelösten Verbindung eintreten. Zum tieferen Eindringen in die betreffenden Probleme war es daher wünschenswerth, die Absorptionen im gasförmigen Zustand zu ermitteln.

Bei der Auswahl der hierbei zu untersuchenden Substanzen konnte ihr Absorptionsvermögen im flüssigen Zustande leiten:

Es hätte zunächst nahegelegen, die Untersuchungen im sichtbaren Theile des Spectrums auszuführen. Jedoch sind die hier absorbirenden Substanzen wie Indigo, Naphtazarin etc. von relativ complicirter Constitution. Eine Durchführung genauerer Messungen im Infraroth dürfte zur Zeit noch mit Schwierigkeiten verknüpft sein; dagegen lassen sich die betreffenden Untersuchungen bei passender Umgestaltung der bisher angewandten Methoden im Ultraviolett leicht durchführen. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann untersucht: die Absorptionsspectra einer Reihe von *Kohlenwasserstoffderivaten* und zwar vor allem solche, die

den Benzolring enthalten, ferner von *Schwefelkohlenstoff* und *Pyridin* im dampfförmigen, flüssigen und gelösten Zustand.

Von früheren Forschungen sind zu erwähnen die Untersuchungen von Stokes, Müller, Mascart, Cornu, Liveing und Dewar, Dunstan und vor Allem von Soret und Hartley (theils zusammen mit Huntington).

Ueber Gase haben gearbeitet: Hartley (Ozon), Cornu, Müller, Liveing, Konič, Ch. Soret u. a.

Es sollen nacheinander der Apparat und die Untersuchungsmethode, sowie die erhaltenen Resultate und daraus gewonnenen Schlüsse besprochen werden.

Apparat und Methode. Das zu den Untersuchungen benutzte *Spectroskop*, das im hiesigen Institut gebaut wurde, hat bereits Hr. Acworth beschrieben.¹⁾

Dem Zweck der Untersuchung entsprechend waren die Linsen und Prisma aus Glas durch solche aus Quarz und Flussspath ersetzt.

Die *Linsen* waren Achromate aus Quarz und Flussspath nach Cornu und in vorzüglicher Ausführung von E. Zeiss in Jena hergestellt. Sie hatten bei 18 mm Oeffnung eine Brennweite von 325 mm für ungefähr λ 275 (Cd 17).

Das *Prisma* bestand nach Cornu aus je einem rechtwinkligen, rechts- und linksdrehenden Prisma von 30° . Die optische Axe stand senkrecht zu der an dem Winkel von 30° anliegenden Kathete. Die Höhe der brechenden Kante betrug 35 mm. Beide Halbprismen wurden mit chemisch reinem Glycerin zusammengekittet.

Die mit diesem Apparat hergestellten Photogramme waren bei richtiger Einstellung sehr scharf.

An Stelle des Oculars des Beobachtungsfernrohrs wurde eine kleine *Camera* aus Messing mit Schiebecassette, in der untereinander acht Aufnahmen gemacht werden konnten, angeschraubt.²⁾ Zur ersten Orientirung diente ein fluorescirendes Ocular nach Soret.

Als *Lichtquelle* diente der horizontal gestellte Funke einer grossen Leydnerflasche³⁾, die von einem mittelgrossen Induc-

1) J. Acworth, Wied. Ann. **42**. p. 371. 1890.

2) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, p. 579. 1892.

3) Vgl. Wiedemann u. Ebert, Physikalisches Practicum. 2. Aufl. p. 216. 1893.

torium geladen wurde (Schlagweite ca. 8 cm). In einzelnen Fällen wurde dem Funken noch eine Funkenstrecke vorgeschaltet oder die *eine* Leydnerflasche durch eine Batterie mit 9 Flaschen ersetzt.

Die *Electroden* bestanden zumeist aus Cadmium; in einigen Fällen wurde Kupfer oder Eder'sche Legirung (gleiche Theile Blei, Zink und Cd) benutzt. Zur Verstärkung der Helligkeit wurde zwischen Spalt und Funken noch eine Quarzlinse von 12 cm Brennweite gestellt und besonders genau auf axialen Strahlendurchgang durch den ganzen Apparat geachtet, da sonst die Spectrogramme undeutlich geworden wären.¹⁾

Die annähernde *Justirung* des Apparates geschah durch Entwerfen des Bildes der hellen Cadmiumlinie Nr. 18 $\lambda = 257,3 \mu\mu$ auf einer an Stelle der Schiebercassette befindlichen Uranglasplatte und Einstellen derselben auf das Minimum der Ablenkung.

Die feinere Einstellung geschah durch photographische Aufnahme des Spectrums bei successiver Verstellung der beiden Fernrohre, des Prismas und Spaltes, bis scharfe Bilder erhalten wurden. Bei einiger Uebung gelang dies sehr schnell. Je nach der Lage der Absorptionsspectra zu untersuchenden Substanz musste auf das Minimum der Ablenkung für verschiedene Spectralregionen eingestellt werden, was dann auch auf die ebenerwähnte Weise geschah.

Einige Substanzen wurden auch als reine Flüssigkeiten untersucht. Da die Absorption derselben sehr gross ist und in dickerer Schicht fast das ganze Ultraviolett continuirlich absorhirt wird, so müssen sie in sehr dünner Schicht untersucht werden. Dies geschah dadurch, dass sie zwischen zwei Quarzplatten gebracht und diese bis zum Auftreten Newton'scher Farbenringe durch kräftige Metallklammern zusammengepresst wurden.

Die untersuchten *Flüssigkeiten* befanden sich, falls es sich um schwach absorbirende Lösungen handelte, in *Glaströgen*, deren Vorder- und Hinterflächen aus rechts- und linksdrehenden

1) Obwohl es sehr zu wünschen wäre, für das Ultraviolett eine continuirliche Lichtquelle zu besitzen, so bewährt sich bei vorliegenden Untersuchungen doch der Cadmiumfunke sehr gut. Er gab bei genügender Exposition ein fast vollständiges continuirliches Spectrum und bewährt sich besser als ein Funke zwischen Eisen- und Nickelelectroden.

planparallelen Quarzplatten bestand. Die Schichtdicke konnte durch eingeschobene Quarzplatten verändert werden.

Die untersuchten *Dämpfe* befanden sich in verschiedenen langen, am Ende durch planparallele rechts- und linksdrehende Quarzplatten *aa* verschlossenen mit zwei seitlichen Ansatzröhren *c* und *d* versehenen Glasröhren. An der einen Ansatzröhre war eine Art Liebig'scher Kaliapparat, der die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, angeblasen, die andere stand mit einem Aspirator in Verbindung. Wurde derselbe in Gang gesetzt, so strömte Luft durch die Flüssigkeit und sättigte sich mit dem Dampf derselben.

Einzelne der untersuchten Substanzen besaßen eine zu niedrige Dampfspannung, um bei gewöhnlicher Temperatur

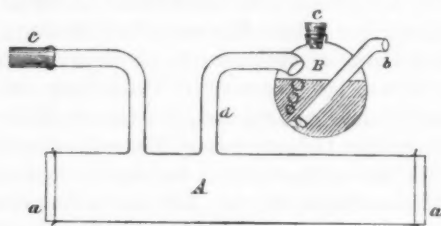


Fig. 1.

soviel Dampf zu liefern, als dass eine genügende Absorption hervorgebracht wurde. Dann wurde der ganze Apparat in einen Erwärmungskasten aus Blech gestellt und

erhitzt. Durch einen Thermostaten und ein Thermometer war es leicht, die Temperatur und damit die Dampfmenge entsprechend zu ändern.

Photographischer Process. Sämtliche Aufnahmen wurden auf feinkörnigen Schleussner'schen Bromsilbergelatineplatten gemacht. Grösse ($4 \times 4,5$ cm), die Expositionszeit war bei engem Spalte 10 Minuten. Diese Zeit genügte vollständig, um das ganze Cadmiumspectrum von $\lambda 441,6$ — $\lambda 214,7$ scharf und kräftig hervortreten zu lassen.

Jenseits von $\lambda 214,7$ wurde eine kräftige Einwirkung auf die Platte nicht mehr erhalten; es tritt hier bereits Absorption der brechbaren Strahlen durch den Quarz, Luft und Gelatine ein.

Die Entwicklung geschah mit einem alkalischen Pyrogallol-Sodaentwickler nach Eder; fixirt und gewaschen wurde wie gewöhnlich. Die getrockneten Platten wurden signirt.

Zur Bestimmung der Wellenlängen der Absorption wurden die Platten entweder mit einer in $\frac{1}{2}$ mm getheilten Glasscala oder mit einem Abbe'schen Comparator ausgemessen. Die erhaltenen Zahlen wurden auf Coordinatenpapier übertragen und die gesuchten Wellenlängen graphisch interpolirt. Einige Linien wurden nach der Formel¹:

$$\lambda_2^2 = \frac{n_2 - n_1}{n_3 - n_1 + n_3 - n_2} \cdot \frac{\lambda_3^2}{\lambda_1^2}$$

rechnerisch interpolirt. Hier bedeutet λ_2 die gesuchte Wellenlänge, n_2 = der derselben entsprechende Scalentheil λ_3 und λ_1 , n_3 und n_1 die bekannten nächst niederen und höheren Wellen-

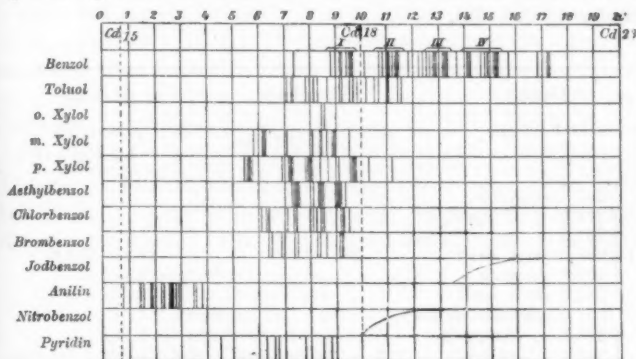


Fig. 2.

längen und Scalentheile. Die Wellenlängen sind in Tabellen zusammengestellt und sind die Absorptionsspectra in Fig. 2 wiedergegeben. Im Folgenden sei mit T die Beobachtungstemperatur mit c die Concentration der Lösung in Gramm-Moleculen pro Liter, mit d = die Schichtdicke bezeichnet.

Zur Untersuchung gelangten: Benzol, Toluol, Orthoxylol, Metaxylol, Paraxylol, Aethylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Nitrobenzol, Amidobenzol, Azobenzol, Amidoazobenzol, Pyridin, Tiophen, Schwefelkohlenstoff.

Die Versuche ergaben für die einzelnen Stoffe folgendes:

1) Vgl. Watts, Index of Spectr.

2) Vgl. K. Ångström, Phys. Revue. 1.

1. Benzol.

Das zu den Versuchen benutzte Präparat stammte aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Es war durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk hergestellt und war völlig rein. Siedepunkt = 80,5°.

Aus Gründen, die unten behandelt werden sollen, wurde zur Untersuchung des Benzoldampfes eine Schichtdicke von 10 cm gewählt.

Untenstehend folgen die Wellenlängen in μ und zwar erstens für den Benzoldampf, für das flüssige Benzol und für die Lösung in Alkohol.

Dampf		Flüssigkeit	Lösung
$D = 10 \text{ cm}$ $T = 20^\circ$		$D = \text{ca. } 0,001 \text{ mm}$	$D = 1 \text{ cm}$ $C = 1 \text{ g-Mol. : } 50 \text{ l}$
I	267 schwach	263 — 260	262 — 259,0
	261,3 „ Doppell.		
	261,0		
	260,2 stark breit		
	259,7 schwach		
II	259,2 stark breit	257 — 254 breiteste	256,0 — 253,5 breiteste
	257,0 schwach breit		
	255,0 „ Doppell.		
	254,7 scharf breit		
	253,5 schwach		
	252,8 scharf breit		
	251,0 schwach breit		
	249,7 „ Doppell.		
	249,5		
	248,8 „ Doppell.		
III	247,8 scharf breit	251 — 248,5	250,5 — 248
	247,2 schmal		
	246,7 scharf, breit		
	246,3 breit schwach		
	245,6 breit „		
	244,5 versch. Dopp.		
IV	244,0	245 — 242	244 — 242
	242,7 Doppell.		
	242,5		
	242,0 schmal		
	241,2 breit scharf		
	240,0 schwach		
	237,7 z. stark		
	236,2 breit scharf	verwasch. u. schwach	238 — 236

Wie aus den Zahlen und der Figur ersichtlich, zeigen sich beim Benzol vier schärfere und eine schwache Bandebez. Liniengruppe in allen drei Aggregatzuständen.

Im Speziellen ist Folgendes zu beachten. Der Benzoldampf liefert in entsprechender Schichtdicke ein ganz ausnehmend charakteristisches Spectrum.

Das Absorptionsspectrum besteht aus vier ganz gleichartig gebauten Liniengruppen, deren Schwerpunkt bei allen auf der brechbareren Seite liegt.

Die auf die vierte Liniengruppe folgenden Linien sind unregelmässig angeordnet.

Bei jeder Gruppe kommt zuerst ein Duplet von zwei schmalen Linien, sodann ein Triplet von zwei breiten und einer schmalen Linie. Die mit I, II, III, IV bezeichneten Linien-Gruppen sind die ausgeprägtesten. Sie treten schon bei zufälliger Verunreinigung der Luft mit Benzoldampf auf. Je dicker die Schicht wird, desto mehr verbreitern sich die Linien, bei 20 cm Dicke fliessen sie in einander und bei 40 cm ist fast vollständige continuirliche Absorption, ähnlich wie beim flüssigen vorhanden. Dafür treten bei 20 und 40 cm Schichtdicke noch einige höchst charakteristische Linien auf. Die Wellenlänge beträgt für $D = 40$ cm.

λ 232,5 liegt direct an Cd_{22} $\lambda = 232,0$
 λ 232,0 } feine Doppellinie
 λ 231,7 } zwischen Cd_{22} und Cd_{23} λ 232,0 und 231,4
 λ 227,7 scharfe breite Linie
 λ 230,0 }
 λ 229,5 } scharfe Doppellinie.

In folgender Tabelle sind die Schwingungszahlen der vier Hauptlinien und die Differenzen der letzteren zusammengestellt

Σ .	Δ
3851	94
3945	101
4045	99
4145	Mittel 98

Die schönen Liniengruppen des *Benzoldampfspectrums* verbreitern sich, wie gesagt, bei grösserer Schichtdicke zu Banden; im *flüssigen* und *gelösten* Zustande ist von Linien nichts mehr zu sehen. Jedoch zeigen diese je vier scharfe und einen schwachen Absorptionsstreifen. Vergleicht man die Lage der Banden in den drei Spectren, so sieht man, dass die Absorptionsbanden am weitesten nach dem sichtbaren Ende zu liegen beim

flüssigen Benzol, dann beim gelösten und schliesslich beim dampfförmigen. Dieses interessante Resultat, das sich auch bei allen anderen untersuchten Substanzen wiederholt, zeigt, dass auch im ultravioletten Bezirk die geeignet erweiterte Kundt'sche Regel Gültigkeit hat: wenn wir nämlich jeden flüssigen Körper als Lösung in sich selbst betrachten: Die beim flüssigen und gelösten Benzol erhaltenen Resultate stimmen mit denen des Hrn. Hartley gut überein. Von J. S. Coniç liegen Untersuchungen über die Absorption des Benzoldampfes im sichtbaren Theil vor, leider sind die Wellenlängen nicht angegeben. Im Infraroth haben die Hrn. Abney und Knut Ångström gearbeitet und letzterer vier Absorptionsmaxima gemessen. Lage: $\lambda = 3,01, 6,02 - 6,52, 8,81 - 11,18 \mu$.

2. Toluol, C_6H_5 .

Dasselbe stammte aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin und wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt, der Siedepunkt betrug 110° .

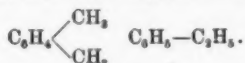
Für Toluol $T = 20^\circ$ ergab sich:

Dampf $D: 10 \text{ cm}$ $T = 20^\circ$	Flüssigkeit $D = \text{ca. } \frac{1}{3} \mu$	Lösung $C = 1 \text{ g-Mol.: } 201 \text{ Alk.}$ $D = 1 \text{ cm}$
λ 268,0 schwache Linie	2 schärfere Banden	3 Banden
267,2 " "	$\lambda = 270,5 - 268,0$	273,0 - 268,0
267,0 breit, scharf u. blau	$\lambda = 263,7 - 261,5$	266,0 - 264,0
{ 264,6 } schwache Doppell.	schwache Andeutung einer 3. Bande	263,0 - 261,5
{ 264,2 }		
{ 263,5 } kräftige Doppell.		
{ 263,0 }		
261,5 schwache Linie		
{ 260,2 } verschw. Doppell.		
{ 260,0 }		
{ 259,0 } scharfe br. Doppell.		
{ 258,5 }		
258,0 schwach		
257,0 br. Linie		
{ 255,5 } z. starke Doppell.		
{ 255,0 }		
254,0 dicke Linie		
{ 253,0 } z. scharfe Doppell.		
{ 252,5 }		
247,5 z. scharfe Linie		

Im Gegensatz zu Benzol sieht man hier keine Regelmässigkeit in dem Absorptionsspectrum mehr. Der Eintritt

einer Gruppe CH_3 statt eines H hat den ganzen Rhythmus in der Anordnung der Linien gestört. Das Dampfspectrum besteht aus einer grösseren Anzahl Doppellinien, die jedoch nicht regelmässig gruppiert sind. Im flüssigen Zustande bez. in der Lösung haben wir drei Banden, die auch nicht regelmässig liegen. Vergrössert man die Schichtdicke oder erhöht die Temperatur, so fließen die drei Banden in eine zusammen. Jedoch liegt auch hier wie bei Benzol das Spectrum des Dampfes weiter nach dem brechbareren Ende hin. Die Lage des Absorptionsgebietes rückt gegen Roth, verglichen mit Benzol, wie schon Hr. Hartley gezeigt hat.

3—6. Die drei isomeren Xylole und Aethylbenzol,



Diese vier Isomeren wurden von Kahlbaum bezogen und durch mehrmalige Fractionirung mittels eines sehr genauen Thermometers bis zum constanten Siedepunkt behandelt. S.-P. Orthoxylol 142—142,4°, Paraxylol 138—138,2°, Metaxylol 138,5—139°, Aethylbenzol 135,5—135,8°.

Die Versuche ergaben:

Dampf $T = 20^\circ$	Lösung $C = 1 \text{ g-Mol.: } 20 \text{ l}$ Alkohol $D = 1 \text{ cm}$	Dampf $T = 20^\circ$	Lösung $C = 1 \text{ g-Mol.: } 20 \text{ l}$ Alkohol $D = 1 \text{ cm}$
Aethylbenzol λ 266,5 263,5 262,6 259	λ 270,0 — 267,0 λ 266,0 — 264,0 λ 262,5 — 260,5	Paraxylol 274,0 273,0 268,5 267,3 264,2 262,7 261,5	λ 276,5 — 273,5 λ 270,0 — 268,0 λ 267,0 — 265,0 λ 263,0 — 262,0 λ 261,7 — 260,5
Orthoxyl λ 262,5 262,0	λ 273,5 — 270,0 λ 266,0 — 261,5	260,1 258,5 256,0 253,5	
Metaxylol 272,2 270,7 267,5 264,0 262,5 261,7 260,5 258,0	λ 275,0 — 273,0 λ 270,0 — 268,5 λ 267,0 — 264,0		

Bei Vergleichung dieser Isomeren mit sich und dem vorher besprochenen Toluol ergibt sich: erstens Toluol und Aethyl-

benzol haben fast ganz dieselben Spectra, nur liegen die des Aethylbenzols etwas mehr gegen das brechbarere Ende (übereinstimmend mit Hartley). Eine Ersetzung von CH_3 durch C_2H_5 ist also ohne wesentlichen Einfluss. Die Absorptionsstreifen der Isomeren unterscheiden sich voneinander durch die Stärke, Lage und Zahl der Absorptionsstreifen. Während Orthoxylol fast keine Absorption zeigt, ist Metaxylol durch drei und Paraxylol durch fünf Banden ausgezeichnet. Bei letzterem rücken auch die Banden am meisten gegen den sichtbaren Theil des Spectrums. Im Dampfzustand zeigt das Orthoxylol ebenfalls keine ausgezeichnete Absorption, während in Meta- und Paraxylol sich die einzelnen Banden in Linien auflösen, jedoch ohne eine regelmässige Anordnung zu zeigen. Die Stellung der substituirten Gruppe im Benzolring ist also von grossem Einfluss auf das Absorptionsspectrum (ebenso bei Hartley).

7. Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl}$.

Dasselbe war von E. Merck in Darmstadt bezogen und wurde beim const. S.-P. 132° rectificirt

Es ergab sich:

Dampf		Lösung	
$D = 10 \text{ cm}$		$C = 1 \text{ g-Mol.:100 l}$	
$T = 35^\circ \text{ C.}$		$D = 1 \text{ cm}$	
λ 271,1	schwach	λ 272,7 — 270,5	
{ 270,5 }	Doppellinie	λ 265,2 — 263,5	
{ 270,3 }		λ 261,0 — 260,0	
267,7	schwach	ca. λ 257,0 — 253,0	
{ 266,5 }	Doppellinie	" 252,0 — 248	
{ 266,3 }			
264,5	schwach		
{ 263,2 }	Doppellinie		
{ 263,0 }			
262,5	schwach		
260,3	"		
{ 259,5 }	schwache Doppell.		
{ 259,3 }			
258,5	breite Linie		
249,0	scharfe schmale L.		

Das Dampfspectrum des Chlorbenzol zeichnet sich durch mehrere sehr scharfe Linien und Doppellinien aus und zeigt

zugleich eine gewisse Regelmässigkeit. Das Spectrum des gelösten Chlorbenzols besteht aus drei schärferen und zwei sehr schwachen Banden.

Im Vergleich mit reinem Benzol und Toluol zeigt sich eine Verschiebung der Banden nach Roth. Die Absorptionsstreifen des Chlorbenzols und Toluols sind nicht ähnlich gebaut.

8. Brombenzol, C_6H_5Br .

Dasselbe stammte von E. Merck in Darmstadt und wurde beim const. S.-P. 155° rectificirt.

Es ergab sich:

Dampf		Lösung		
$D = 10 \text{ cm}$		$C = 1 \text{ g-Mol.: } 100 \text{ l}$		
$T = 35^\circ \text{ C.}$		$d = 1 \text{ cm}$		
λ 270,5	Doppellinie	3 Banden, etwas verschoben nach Roth im Vergleich zu Chlorbenzol. λ 273,5 — 271,0 266,0 — 263,5 264,0 — 260,0 cont. Absorpt. von λ 242 ab.		
270,0				
268,3				
267,8	"			
266,7				
266,4	"			
265,0			schwache Linie	
263,0	Doppellinie			
262,7				
261,8	schwache Linie			
259,5	Doppellinie			
259,1				
254,0—253,0 verw. Abs.-Bd.				
249,5 schwache Linie				
von λ 238,0 ab cont. Abs.				

Im Vergleich zu Chlorbenzol zeigt der Dampf weniger Linien.

9. Jodbenzol, C_6H_5J .

Dasselbe wurde ebenfalls von E. Merck bezogen und beim const. S.-P. 185° rectificirt.

Es ergab sich:

Dampf		Lösung
$T = 40^\circ \quad D = 10 \text{ cm}$		keine Banden
2 Linien		continuirliche Absorption bei
$\lambda = 262,5$		$C = 1 \text{ g-Mol.: } 20 \text{ l ab } \lambda$ 298,0
260,5		$C = 1 \text{ g-Mol.: } 50 \text{ l } "$ λ 283,5
continuirliche Absorption bei		$C = 1 \text{ g-Mol.: } 100 \text{ l } "$ λ 275,0
40° von λ 232,0		$C = 1 \text{ g-Mol.: } 200 \text{ l } "$ λ 257,0
60 " λ 272,0		
80 " λ 298,0		

Vergleiche zwischen Chlor-, Brom- und Jodbenzol zeigen eine Absorption, die mit dem Atomgewicht des substituirten Halogens zunimmt. Während in den mittleren Regionen λ 270 bis λ 250 des Ultravioletts Chlor- und Brombenzol Linienspectra geben und noch sehr durchlässig sind für ultraviolette Strahlen, zeigt das Jodbenzol nur eine schwache Andeutung von Linien und absorhirt die brechbareren Theile des Ultravioletts sehr stark.

10. Anilin $C_6H_5NH_2$.

Bezogen aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin und durch nochmalige Destillation gereinigt. S.-P. 183°.

Es ergab sich:

Dampf $D = 10$ cm $T = 35^\circ$ C.	Lösung $D = 1$ cm
297,5 scharfe Linie 295,7 " " 294,5 } scharfe Doppellinie 294,0 } 293,5 schwache Linie 292,0—291,5 br. verw. Linie 291,0 ziemlich breite Linie 290,0 } Doppellinie 289,5 } 288,7 } schmale Doppellinie 288,5 } 288,0—287,5 breite Linie 287,0 } Doppellinie 286,2 } 282,5 schwache Linie 276,0 " " Dann cont. Absorption von λ 242 ab bei höh. Temp., von 70° ab cont. Absorption von λ 288,0 ab.	Continuirliche Absorption $C = 1$ g.-Mol.: 20 l ab λ 315,0 $C = 1$ g.-Mol.: 50 l " λ 310,0 $C = 1$ g.-Mol.: 100 l " λ 308,0 $C = 1$ g.-Mol.: 200 l " λ 298,0 mit einem schwachen Transmissionsbände bei ca. λ 268,0 bis 258,0.

Das Dampfspectrum dieses Benzolderivates liegt von allen untersuchten am weitesten gegen Roth zu und besteht aus mehreren charakteristischen einfachen und Doppellinien, von ca. λ 242 ab tritt continuirliche Absorption ein.

Das Spectrum des gelösten Anilins ist ein ganz continuirliches. Auch hier macht sich die Zunahme des Molecular-

gewichtetes gegenüber reinem Benzol durch Verschiebung der Absorption nach Roth geltend.

11. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$,

bezogen von Merck und gereinigt.

a) Dampf $D=10$ cm; nur continuirliche Absorption, keine Linien. Die continuirliche Absorption begann bei verschiedenen Temperaturen, also bei steigendem Dampfdruck immer weiter nach Roth, wie folgt:

$T = 40^\circ$	ab λ 256,0
$= 50^\circ$	" λ 260,0
$= 60^\circ$	" λ 280,0
$= 70^\circ$	" λ 285,0
$= 80^\circ$	" λ 290,0

b) Lösung von Nitrobenzol, verglichen mit denen des Azobenzols und Amidoazobenzols.

Concentration der Lösung der drei Substanzen:

I. $c = 1$ g-Mol. in 10 l, II. $c = 1$ g-Mol. in 50 l,

III. $c = 1$ g-Mol. in 100 l.

Nitrobenzol	Azobenzol	Amidoazobenzol
I. Absorpt. v. λ 392,0 an	eine kleine Transmissionsbande bei λ 390,0 bis ca. 372,0, sonst ganze ViolettabSORpt.	abs. das ganze Violett und Ultraviolett
II. „ „ λ 340,0 „	Absorpt. von λ 361,0 an	desgl.
III. „ „ λ 310,0 „	Absorpt. von λ 357,0 an, Transmissionsbande bei ca. λ 270,0 bis 250,0.	2 Transmissionsbanden: schwach von λ 340,0 bis 275,0, sowie scharf von 230,0—226,0

Die Absorption dieser Substanzen reicht am weitesten gegen Roth.

14. Pyridin, C_5H_5N . S. P. 148,8°.

Bezogen ganz rein von Kahlbaum. Es wurde ein Versuch mit Dampf und mit Flüssigkeit gemacht, um den Einfluss der Ersetzung von CH durch N im Benzolkern zu ermitteln. Es ergab sich:

Dampf $T = 20^\circ \quad D = 10 \text{ cm}$		Flüssigkeit gepresst zw. Quarzplatten
279,0	feine Linie	continuirliche Absorption von $\lambda 283,7$ ab
271,2	" "	
269,9	schwache Doppellinie	
266,4		
265,0	feine Linie	
262,5	" "	
261,5	" "	
Dann continuirliche Absorption von $\lambda 261,0$ —235,0		

Bei Eintritt von N an Stelle von CH wird der rhythmische Bau des Benzolspectrums vollständig aufgehoben (Analoges fand Hartley bei den Lösungen).

15. Thiophen. S.-P. 84.

Bezogen von Buchner in München, wurde als Dampf und Flüssigkeit untersucht. Der Dampf lieferte keine Linien, jedoch continuirliche Absorption von $\lambda 246,0$ an, während die Flüssigkeit, zwischen Quarzplatten gepresst, continuirliche Absorption von $\lambda 254,0$ an zeigte.

16. Schwefelkohlenstoff, CS_2 , S.-P. 46,2.

Derselbe wurde sorgfältig gereinigt. Dazu wurde er mit einigen Tropfen Brom versetzt, längere Zeit stehen gelassen, dann mit Kupferspähen geschüttelt und abdestillirt. Das Uebergegangene wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd und Olivenöl geschüttelt, nochmals destillirt und über entwässertem Kupfersulfat licht- und luftdicht verschlossen aufbewahrt. Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff war vollständig farblos und von nicht unangenehmem Geruch. Er wurde in Dampfform, als Flüssigkeit und in Lösung untersucht.

A. Dampf $D = 10 \text{ cm}$; $T = 20^\circ \text{ C}$.

$\lambda 330,0$	breit verwaschen	$\lambda 313,3$	schwach
327,0	scharf	309,1	breit, scharf und blau
325,2	schwach	311,0	schwach
324,5	scharf und roth	307,0	breite Doppellinie
322,7	scharf	306,5	
322,0	schmal verwaschen	304,6	schwache Doppellinie
321,0	scharfe Doppellinie	304,2	
320,2		302,7	verwaschene Doppellinie
318,2	scharf und blau	302,4	
317,5	schwach	301,0	schwach
316,2	breit, scharf und roth	298,2	"
314,7	verw. breite Doppellinie		
314,0			

B. *Flüssigkeit* gepresst zwischen zwei Quarzplatten: Absorptionsband zwischen λ 332,0—302,0 (einige stärkere Cadmiumlinien werden schwach durchgelassen); continuirliche Absorption von λ 258,0 ab.

C. *Lösung*. Es wurden verschieden stark concentrirte Lösungen hergestellt und zwar ergab sich folgendes bei nachfolgenden Concentrationen (in Alkohol):

$D = 1 \text{ cm}$	
$c = 1:1000$	keine Absorption
1: 500	beginn. Absorption sehr schwach zwischen λ 325,0—301,0
1: 200	Absorption zw. λ 329,0—300,0
1: 100	" " λ 333,0—298,0
1: 10	" " λ 355,0—275,0 conc. Abs. von λ 250,0 ab
Reine Subst.	" d. ganzen Ultraviolett von λ 377,0 ab.

Das Spectrum des Schwefelkohlenstoffes ist sehr charakteristisch. Die im *flüssigen* und gelösten Zustande auftretende schmale Bande von ca. λ 330,0—300,0 löst sich im *Dampfzustande* bei geeigneter Schichtdicke in eine Anzahl sehr feiner Linien auf, die unregelmässig gelagert sind. Sowie die Schichtdicke vergrößert wird, auf beispielsweise 40 cm, fließen alle Linien wieder zu einem Bande zusammen. Die continuirliche Absorption beginnt bei λ 250,0.

Zur Prüfung der Kundt'schen Regel habe ich Schwefelkohlenstoff in einigen Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex gelöst und sie spectroscopisch untersucht.

CS_2 ($c = 1:200$) ($D = 1 \text{ cm}$) gelöst in

a) Alkohol	Anfang der Bande bei λ 330,0
b) Chloroform	" " " " λ 330,0
c) Benzol	" " " " λ 333,0
d) Bromoform	" " " " λ 336,0

Die erhaltenen Resultate bestätigen die Kundt'sche Regel, auch für das Ultraviolett: Benzol und Bromoform mit dem grösseren Brechungsindex und Dispersionsvermögen verschieben die Absorptionsbande nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums.

Resultate.

Aus den vorstehenden Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

I. Alle untersuchten Substanzen zeigen im flüssigen Zustande und in Lösungen Absorptionsbanden oder Streifen,

meist in der Gegend der Cadmiumlinien Nr. 16 bis Nr. 23 (λ 283,0—231,0).

II. Wenn man die Lagen der Banden im flüssigen Zustande mit denjenigen der Banden im dampfförmigen vergleicht, so findet man durchgehends eine Verschiebung der letzteren gegen das brechbarere Ende des Spectrums. Da man jeden Körper als Lösung in sich selbst auffassen kann, so entspricht dies der geeignet erweiterten Kundt'schen Regel.

III. Vergleicht man die Absorptionsspectra derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln, so verschieben sich die Absorptionen um so mehr nach dem Roth, je grösser der Brechungsindex oder die Dispersion des Lösungsmittels ist. Es gilt also die Kundt'sche Regel.

Es liegen hier relativ einfache Verhältnisse vor, da keine electrolytische Dissociation der untersuchten Substanzen eintritt.

Besonders wurde die Kundt'sche Regel bestätigt durch die Untersuchung von Benzol und Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. Sehr deutlich ist zu bemerken eine Verschiebung der Benzolstreifen in Chloroform und der Schwefelkohlenstoffbande in Benzol und Bromoform.

IV. Die Absorptionsspectra der Dämpfe bestehen aus einzelnen Linien oder Liniengruppen, welche beim Uebergang der Körper in den flüssigen Zustand in eine oder mehrere breite Bande zusammenfliessen.

Besonders charakteristische Dampfspectra liefern Benzol, Anilin, Schwefelkohlenstoff. Den regelmässigsten Bau zeigte das Benzol, bei den übrigen Substanzen liessen sich ähnliche Regelmässigkeiten nicht nachweisen.

Durchgreifende Regelmässigkeiten für den Einfluss der Constitution auf die Absorptionsstreifen der Benzolderivate im Dampfzustande haben sich bis jetzt noch nicht nachweisen lassen. Einzelne Banden verschwinden und neue treten auf. Jedenfalls ändert sich der ganze Charakter der Absorption mit der Substitution einzelner H-Atome vollständig, vor allem rückt die Absorption mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und Moleculargewicht gegen das sichtbare Ende des Spectrums.

VI. Einige Substanzen wie Jodbenzol und Nitrobenzol lassen im Dampfspectrum überhaupt keine deutlichen Linien

und Banden erkennen. Isomere Körper haben verschiedene Absorptionsspectra.

Ersetzung einer CH-Gruppe durch N ändert den Charakter des Benzolspectrums völlig. Im grossen und ganzen bestätigen sich auch bei den Dämpfen die von Hrn. Hartley für Flüssigkeiten erhaltenen Resultate.

Im Gegensatz zu Hrn. G. Krüss¹⁾, der im sichtbaren Theil des Spectrums eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Blau fand²⁾, wenn in einen Körper eine Amido- oder Nitrogruppe eintritt, wurde bei meinen Versuchen mit Nitrobenzol und Amidobenzol im Ultraviolett eine starke Verschiebung nach Roth constatirt.

VII. Die Absorption im Benzol und dessen Derivaten ist ganz ausserordentlich gross und entspricht in der Grössenordnung der Metallabsorption. Schon eine Verunreinigung der Luft mit Spuren von Benzoldämpfen macht sich in den Spectrum-Photogrammen durch das Auftreten der *vier Hauptlinien* bemerkbar.

Die Versuche sollen mit höheren Homologen des Benzols und deren Derivaten fortgesetzt werden.

Es bleibt nur noch übrig, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für seine liebevolle Anregung und Unterstützung, sowie Hrn. Dr. Knoblauch und Dr. Simon und Hrn. k. k. Reg.-Rath Prof. Eder in Wien für das Interesse, das sie meinen Arbeiten entgegenbrachten, bestens zu danken.

Erlangen, Phys. Inst., im März 1896.

1) Vielleicht verhalten sich farblose Körper und Farbstoffe verschieden.

2) G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. (2) 5.

9. Ausdehnung des Gesetzes von Boyle- van der Waals-Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten; von J. Traube.

Nach meinen bisherigen Mittheilungen¹⁾ über das Volumen sind innerhalb der Molecüle vornehmlich die folgenden räumlichen Begriffe zu unterscheiden:

1. *Kernvolumen* der Atome; 2. *Schwingungsvolumen* der Atome; 3. *moleculares Covolumen*.

Kernvolumen des Atomes (wahres Atomvolumen) ist der von der Materie eines Atomes wirklich eingenommene Raum. Schwingungsvolumen des Atomes ist der Raum, in welchem das Atom seine Schwingungen ausführt. Es ist die „Wirkungssphäre“ nach Clausius, das Kernvolumen des Atoms vermehrt um seine „Aetherhülle“. Moleculares Covolumen ist der Raum, in welchem das Molecül seine Schwingungen ausführt. Es ist gleich dem durch den Quotienten aus Moleculargewicht und Dichte gegebenen molecularen Schwingungsvolumen (= gesammtem Molecularvolumen) vermindert um die Summe der atomaren Schwingungsräume, oder es ist:

$$V_m = \frac{m}{d} = \sum nC + \Phi,$$

wo Φ das moleculare Covolumen bezeichnet.

Das Kernvolumen der Atome kann gemessen werden mit Hülfe des Brechungsindex²⁾, die übrigen Grössen mit Hülfe des specifischen Gewichts.³⁾

Die Beziehung von Lichtbrechung und Dichte aufeinander hat zu dem Satze²⁾ geführt:

1) Vgl. J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **25**. p. 2524. 1892; **27**. p. 3173. 3179. 1894; **28**. p. 410. 2722. 2728. 2924. 3292. 1895; **29**. p. 1023. 1394. 1775 u. 2731. 1896; **30**. p. 39. 43 u. 265. 1897; Zeitschr. Anorg. Chem. **3**. p. 1. 1893; **8**. p. 12. 77. 323. 338. 1895; Ann. Chem. Pharm. **290**. p. 43. 1895.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **29**. p. 2732. 1896.

3) J. Traube, Ann. Chem. Pharm. **290**. p. 43. 1895.

Das Schwingungsvolumen des Atomes ist = 3,5 mal dem Kernvolumen des Atomes.¹⁾

Als Maass des Kernvolumens der Atome gilt nun auch die Constante b van der Waals in der bekannten²⁾ Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Es ist p und v Druck und Volumen, R die bekannte hier entsprechende modificirte Gasconstante, T die absolute Temperatur, a eine Constante, welche der Anziehung der Molecüle entspricht; b ist nach van der Waals das vierfache des Kernvolumens der Atome.

van der Waals hat die Constanten a und b bestimmt:

1. für eine Anzahl Gase aus den Beziehungen von Druck und Volumen bei Anwendung grösserer Drucke;

2. aus den Beziehungen der Grössen a und b zu den drei kritischen Grössen π , φ und ϑ mit Hülfe der Gleichungen:

$$b = 3\varphi; \quad b = \frac{273 + \vartheta}{8 \cdot 273\pi}; \quad a = 27\pi b^2.$$

Die Uebereinstimmung der auf beiden Wegen berechneten Grössen a und b ist eine ziemlich gute, sodass van der Waals wohl berechtigt war, von einer Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes zu sprechen. Immerhin waren aber die Grössen a und b bis jetzt nur schwer zugänglich, und um die Continuität der beiden Aggregatzustände voll behaupten zu können, musste man, was bisher nicht möglich war, auch zu jenen Grössen gelangen können, wenn man von den homogenen Flüssigkeiten bei beliebiger Temperatur ausging.

Nach van der Waals ist b das vierfache des atomaren Kernvolumens — aber nur bis zu einer gewissen Verdichtungs-grenze³⁾ der Materie; alsdann nimmt der Factor 4 ab nach einem bisher unbekannten Gesetze.

1) Für Cauchy's A war der Proportionalitätsfactor = 3,53; für die Wasserstofflinie C = 3,46. In Anbetracht der von Brühl gegen Cauchy's A mit Recht geäusserten Bedenken begnüge ich mich mit dem Mittelwerthe = 3,5.

2) Vgl. u. a. Nernst, Theor. Chem. 5. p. 187. 1893.

3) van der Waals, Contin. d. gasf. u. flüss. Zustandes. Leipzig 1881. p. 43. 46 u. 55.

Andererseits war nach den von mir zwischen Lichtbrechung und Dichte gefundenen Beziehungen die Summe der atomaren Schwingungsräume bei gewöhnlicher Temperatur = 3,5 mal der Summe der Atom-Kernräume.

Die Annahme lag daher nahe, dass die Grösse b gleich der Summe der Schwingungsräume der Atome ist, und dass das Gesetz ihrer Abnahme von der kritischen Temperatur bis zu 0° gegeben ist durch das Verhältniss $4:3,5 = 8:7$.

b wird definirt von van der Waals: als viermal der Bruchtheil der Raumeinheit eines Gases bei 0° und 76 ccm, welcher von Materie erfüllt ist.

Meine ΣnC , d. i. die Summe der aus der Dichte der Flüssigkeiten berechneten Atom-Schwingungsvolumina muss daher, um mit b in Beziehung gesetzt zu werden, durch den Raum des Grammmolecöles eines Gases bei 0° und 76 cm dividirt, und mit $\frac{8}{7}$ multiplicirt werden. Es wäre dann $\frac{8}{7} \Sigma nC / 22380 = b_0$, d. h. b bei 0° .

van der Waals lässt es unbestimmt¹⁾, ob b mit der Temperatur sich ändert. Diese Frage kann aber nunmehr ohne weiteres bejaht werden.

Nach früheren²⁾ Mittheilungen ändert sich das Schwingungsvolumen der CH_2 -Gruppe bei den Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 15,97$ ccm bei 0° von 0 bis 100° um 1,16 ccm. Bei Berücksichtigung weiterer homologer Reihen³⁾, wie Säureester, Fettsäuren, Alkohole u. s. w. reducirt sich dieser Werth im Mittel⁴⁾ auf 0,9 ccm.

Zum Vergleiche der Werthe $\frac{8}{7} \Sigma nC / 22380$ mit den aus dem kritischen Volumen ermittelten Werthen $b = \varphi / 3$ musste aus den Werthen ΣnC_0 der für die kritische Temperatur gültige Werth ΣnC_ϕ abgeleitet werden. Dies geschah mit Hülfe der obigen Correction für CH_2 , indem für die anderen Atome eine dem Verhältnisse ihres Volumens zu dem-

1) l. c. p. 62. 82. 84. 87 u. 104.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellch. 28. p. 3297. 1895.

3) Vgl. die Zusammenstellungen von Horstmann in Landolt-Graham-Otto's Lehrb. 1893. p. 380 u. f.

4) Aus den Werthen des Aethylens, van der Waals, Contin. gasf. u. flüss. Aggr. p. 86, berechne ich eine Zunahme von b mit der Temperatur, welche von der obigen nicht wesentlich abweicht.

jenigen der CH_2 -Gruppe entsprechende Temperaturcorrection angenommen wurde.

In Anbetracht dieser, wie man erkennt, vorläufig nur mangelhaften Temperaturcorrectionen sind die von mir berechneten Werthe b_0 jedenfalls genauer als viele der Werthe b_ϑ .

In der Tabelle p. 384 sind ϑ , π und φ die Mittelwerthe¹⁾ der experimentell ermittelten kritischen Temperatur, des kritischen Druckes und kritischen Volumens. V_m und Φ sind das Molecularvolumen, bez. molecule Covolumen bei 0° ; ΣnC_0 und ΣnC_ϑ sind die Summen der Atom-Schwingungsräume bei 0° und der kritischen Temperatur.

Für die Berechnung von ΣnC_0 wurden die früher²⁾ abgeleiteten Werthe benutzt unter Reduction derselben von 15 auf 0° .³⁾ Das Benzoldecrement wurde, wie früher, = 13,2 gesetzt. Für Fluor wurde der inzwischen festgestellte Werth = 5,5 eingesetzt, für die nicht associirten Verbindungen Zinnchlorid und Germaniumchlorid, sowie Chlor- und Fluorbenzol, sowie Aethan wurde auf Grund des Satzes von Avogadro⁴⁾ das Covolumen = 24,5 ccm bei 0° angenommen und danach die ΣnC berechnet.

Vergleicht man die experimentell ermittelten Werthe $10^4 \varphi/3$ mit den Werthen $10^4 \frac{2}{3} \Sigma nC_\vartheta/22380$, so findet man eine meist sehr angenäherte Uebereinstimmung.⁵⁾

Eine solche Uebereinstimmung ist aber nicht vorhanden, wenn man die Werthe $10^4 \varphi/3$ und $10^4 \frac{2}{3} \Sigma nC_\vartheta/22380$ mit den Werthen $b = (10^4 \cdot (273 + \vartheta))/(8 \cdot 273 \pi)$ vergleicht. Diese Werthe sollten nach der Theorie von van der Waals einander gleich sein. Sie sind es aber nicht, sondern die letzteren Werthe sind zwar den aus dem Verhalten einiger Gase von

1) Vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen; Heilborn, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7. p. 601. 1891; *ibid.* Altschul 11. p. 577. 1893.

2) J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 290. p. 119. 1895.

3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 3296. 1895.

4) Vgl. die folgenden Mittheilungen.

5) Für die Ester der Fettsäuren (vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen) ist im allgemeinen die Uebereinstimmung nicht sehr gut. Vielleicht ist hier, insbesondere bei den höheren Gliedern, die ΣnC zu gross und demgemäss das Covolumen zu klein angenommen. Die Ester wären dann weniger associirt, als ich bisher vermuthete; vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 273. 1896.

	ρ	π	φ	r_m	ϕ	$\Sigma n C_o$	$\Sigma n C_o$	$10^4 \varphi/3$	$\frac{1}{2} \cdot 10^4 \frac{\Sigma n C_o}{22380}$	$10^4 b_o$	$10^4 b_\phi$	$10^4 \sqrt{2} \varphi/3$	$10^4 \frac{273 + \varphi}{8 \cdot 273 \pi}$	κ	$10^3 a_o$	$27 \cdot 10^3 \pi (\varphi/3/2)^3$
Wasser	364,3	196,9	0,001 87	18,0	9,6	8,4	11,0	6,2	5,6	6,1	7,9	8,8	(14,8)	2330	2,5	4,1
Aethan ¹⁾	35,0	45,2	—	65,9	24,5	41,4	42,2	—	21,5	29,7	30,5	—	31,2	910	15,0	11,9
Aethylalkohol	242,1	64,2	0,007 13	57,1	16,8	40,3	46,1	23,8	23,5	29,1	33,3	33,6	36,7	1330	17,8	19,6
Propylalkohol	261,9	51,7	0,009 68	73,2	16,9	56,3	64,8	32,3	33,0	40,7	46,7	45,7	47,5	1330	30,9	30,0
Aceton	237,7	56,1	—	70,8	17,4	53,4	60,6	—	30,9	38,6	43,8	—	41,7	1290	27,8	27,6
Eassigsäure	321,6	57,1	0,006 6	55,6	17,8	37,8	45,5	22,0	23,1	27,3	32,8	35,6	(47,7)	1260	15,6	15,0
Methylacetat	234,6	52,6	0,009 60	77,4	18,6	58,8	66,6	32,0	33,9	42,5	48,1	45,2	44,2	1200	31,0	29,0
Aethylacetat	248,6	41,0	0,012 22	97,3	22,5	74,8	85,2	40,7	43,4	54,0	61,6	57,6	58,3	1000	41,1	36,7
Aethyläther	193,9	36,1	0,013 02	100,5	24,5	76,1	84,3	43,4	42,9	54,9	60,9	61,4	59,2	910	39,4	36,8
Aethylchlorid	184,7	53,3	—	69,7	21,6	48,1	53,0	—	27,0	34,7	38,3	—	39,3	1040	20,4	22,2
Aethylenchlorid	286,9	53,0	0,009 82	77,2	19,1	58,1	67,9	32,7	34,5	42,0	49,0	46,2	48,4	1170	29,8	30,5
Aethylidenchlorid	254,8	50,0	0,009 82	82,1	24,0	58,1	66,7	32,7	34,0	42,0	48,2	46,2	48,4	930	25,8	28,8
Benzol	289,2	52,6	0,009 81	86,8	22,6	64,2	72,0	32,7	36,7	46,4	52,0	46,2	48,9	990	32,6	30,3
Toluol	320,6	41,6	—	104,1	23,9	80,2	91,7	—	46,6	57,9	66,1	—	65,3	940	44,2	47,9
Fluorbenzol	286,55	44,6	0,010 46	91,6	24,5	67,1	75,7	34,9	38,5	48,4	54,7	49,3	57,4	910	32,1	29,3
Chlorbenzol	360,7	44,7	0,011 75	93,7	24,5	75,2	86,0	39,2	43,8	54,3	62,1	55,5	64,9	910	38,8	37,2
Zinnchlorid	318,7	37,0	—	114,0	24,5	89,5	105,5	—	53,7	64,6	76,1	—	73,2	910	51,9	53,5
Germaniumchlorid	276,9	38,0	—	111,4	24,5	86,9	100,9	—	51,4	62,7	72,9	—	66,3	910	49,4	45,1

1) Der Werth r_m für Aethan wurde berechnet mit Hilfe der Tabelle Landolt-Graham-Otto, Lehrb. Chem. p. 410. 1893.

van der Waals abgeleiteten Werthen b angenähert gleich, aber sie sind im Mittel 1,45 mal grösser als die Werthe aus kritischem Volumen und den Atom-Schwingungsräumen.

Der Factor 1,45 erinnert sehr lebhaft an den bisher unerklärt gebliebenen Factor 1,42, an welchem nach den musterhaften Untersuchungen von Young¹⁾ das kritische Volumen geringer gefunden wurde, als es der Theorie nach sein sollte.

1,414 ist aber der Werth für $\sqrt{2}$, und nach Clausius²⁾ ist die Grösse b nicht das vierfache, sondern das $4\sqrt{2}$ fache des Kernvolumens.

Machen wir diese Annahme, so werden sowohl die Folgerungen aus den Beziehungen zwischen Lichtbrechung und Dichte, sowie auch die Gleichung von van der Waals vortrefflich bestätigt.

Die Grösse b ist $= 4\sqrt{2}$ mal dem Kernvolumen bei den Gasen, dieselbe nimmt ab bis zur kritischen Temperatur im Verhältniss $\sqrt{2} : 1$, das Verhältniss von Lichtbrechung und Dichte lehrt, dass b weiter abnimmt von der kritischen Temperatur bis 0° im Verhältniss 8:7.

van der Waals' Gleichung $b = 3\varphi$ geht über in $b = 3\varphi\sqrt{2}$, die Gleichungen $b = (273 + \vartheta)/(8 \cdot 273\pi)$ und $a = 27\pi b^2$ behalten ihre Gültigkeit.

Ein Vergleich der Werthe $b_\phi = (10^4 \cdot 8\sqrt{2} \sum n C_\phi)/(7 \cdot 22380)$, sowie $10^4 \sqrt{2} \varphi/3$ und $(10^4(273 + \vartheta))/(8 \cdot 273\pi)$ in nachstehender Tabelle zeigt, dass im allgemeinen Theorie und Erfahrung befriedigend übereinstimmt. Die Abweichungen bei Wasser und Essigsäure hängen vermuthlich mit der Association zusammen.

Nachdem somit die Grösse³⁾ b ganz allgemein in einfacher Weise aus Dichte wie auch Lichtbrechung der Flüssigkeiten

1) Vgl. Nernst, Lehrb. Theor. Chem. p. 201. 1893.

2) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase, p. 229. 1877.

3) Die Grösse b ist nach obigem nichts anderes als das Schwingungsvolumen der Atome. Der von mir aufgestellte Satz, nach welchem das atomare Schwingungsvolumen im Gaszustande das $4\sqrt{2}$ fache des Kernvolumens ist, gilt nicht ohne diejenigen Einschränkungen, welche sich aus meinen Ausführungen Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29. p. 2741 u. 2742. 1896 beispielsweise für die Ringderivate ergeben. Hiernach ist es nicht zweckmässig, b als das $4\sqrt{2}$ fache des Kernvolumens zu definiren.

abgeleitet werden kann, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

ebenso allgemein auf Flüssigkeiten anwendbar ist. v bezeichnet das Verhältniss des Raumes, welchen die Flüssigkeit wirklich einnimmt, zu dem Raume, welchen sie als Gas unter dem Drucke p bei derselben Temperatur einnehmen würde; es ist demnach, wenn wir die Gleichung auf das Grammmolecul einer Flüssigkeit beziehen, $v_0 = V_m / 22380$. p kann unter gewöhnlichen Umständen gegenüber der erheblichen Grösse des Moleculardruckes $K = a/v^2$ der Flüssigkeiten vernachlässigt werden, $v - b$ ist nichts anderes als das moleculare Covolumen Φ . Der Satz von Boyle-van der Waals-Gay-Lussac lautet hiernach für homogene Flüssigkeiten:

$$K \cdot \Phi = R \cdot T.$$

Das Product aus Moleculardruck und Covolumen ist der absoluten Temperatur proportional.

Da $V_m = \sum n C + \Phi$ gesetzt werden kann, so ist:

$$K = \frac{a}{\left(\frac{3}{2} \sqrt{2} \sum n C_0 + \Phi\right)^2}.$$

Es ist gewiss beachtenswerth, dass obige Gleichung dieselbe Form hat, wie die von Clausius¹⁾ verbesserte Gleichung von van der Waals, welche lautet:

$$\left(p + \frac{a}{(v + \beta)^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha \theta).$$

Dass das $K \cdot \Phi$ bei Flüssigkeiten wirklich der absoluten Temperatur proportional gesetzt werden darf, ist bereits aus früheren Mittheilungen²⁾ von mir zu folgern. Es wurde gezeigt, dass das moleculare Covolumen nicht associirter Flüssigkeiten sich annähert um $1/273$ seines Volumens pro 1° Erwärmung³⁾

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase, p. 108. 1895.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 3297. 1895.

3) F. Kohlrausch findet Wied. Ann. 60. p. 5. 1897, dass der mittlere Ausdehnungscoefficient für Amylen zwischen 0 und -188° gleich 0,00090 in Theilen des Volumens bei 0° ist. Aus dieser Zahl herechnet man leicht, dass auch bei diesen niederen Temperaturen das Covolumen des Amylens sich annähert um $1/273$ pro 1° Erwärmung ausdehnt.

ausdehnt; K und a würden sich daher bei normalen Flüssigkeiten nur wenig mit der Temperatur ändern, was auch aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich ist.

Der Moleculardruck K kann berechnet werden.

Das Molecularvolumen oder moleculeare Covolumen eines Gases ist annähernd = 22380 ccm bei 0° und 76 cm; das moleculeare Covolumen einer nicht associirten Flüssigkeit unter gleichen Bedingungen¹⁾ = 24,5 ccm, folglich ist der Moleculardruck einer normalen Flüssigkeit bei 0° = $22380/24,5 = 910(913)$ Atmosphären.

Bei associirten Flüssigkeiten steigt der Druck von 910 bis 2330 Atm. bei Wasser (vgl. Tabelle p. 384).

Die Druckgrößen K konnten bisher nur in wenigen Fällen in roher Weise berechnet werden.

van der Waals²⁾ findet für Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Wasser Drucke von 1300, 2100, 2900 und 10500 Atm. Diese Werthe sind aber sicherlich zu gross. Nernst³⁾ berechnet für Kohlensäure 970 Atm., ein Werth, welcher annähernd richtig sein dürfte. Stefan⁴⁾ endlich leitet aus den Beziehungen von Verdampfungswärme und Oberflächenspannung für siedenden Aether den Druck $K=1284$ Atm. ab.

Dass die von mir für K erhaltenen Zahlen annähernd richtig sein müssen, ergibt sich auf den folgenden beiden Wegen:

1. In der Gleichung $(p + K) \cdot \Phi = RT$ kann der äussere Druck p verstärkt werden durch Compression der Flüssigkeiten.

Aus der Molecularcompression, d. h. dem auf das Molecularvolumen bezogenen Compressionscoefficienten der Flüssigkeiten lässt sich für bestimmte homologe Reihen der Werth $d\Phi/dp$, d. h. die Aenderung des Covolumens bei Aenderung des äusseren Druckes berechnen. Offenbar wird für $p = K$ Φ die Hälfte des ursprünglichen Werthes betragen. Auf diesem Wege wurde beispielsweise aus den Compressionscoefficienten der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} nach Bartoli und

1) Vgl. die folgenden Mittheilungen.

2) van der Waals, Contin. flüss. u. gasf. Aggreg. p. 107 u. 165.

3) Nernst, Theor. Chem. p. 192. 1893.

4) Vgl. Ostwald, Grundr. Allg. Chem. p. 110. 1890.

Stracciati¹⁾ $K = 870$ Atm. berechnet, während aus dem molecularen Covolumen wie oben 910 Atm. abgeleitet wurden.

Die Gebiete der Compressibilität und Dichte der Flüssigkeiten sind somit durch einfache Beziehungen miteinander verbunden.

2. Bei hinreichender Genauigkeit der Werthe K müssen die aus denselben mit Hülfe von v_0 berechneten Constanten a annähernd gleich sein den Werthen²⁾ $a = 27\pi b^2$.

Die obige Tabelle zeigt, dass die Uebereinstimmung im allgemeinen recht befriedigend ist.

Die Grösse a nimmt ab mit dem Quadrate des Molecularvolumens; sie ist demnach am kleinsten beim Wasserstoff, dem Gase „plus que parfait“ nach Regnault. Wahrscheinlich ist a ebenso wie b eine additive Grösse. Die etwaige Vermuthung, dass a bei stark associirten Flüssigkeiten besonders gross sei, trifft nicht zu, wie beispielsweise das Wasser beweist.

Die Grössen a und b können somit allgemein auf einfachste Weise aus der Dichte der Flüssigkeiten abgeleitet werden.

Hierdurch ist folgendes erreicht worden:

1. Die Lücke, welche noch hinsichtlich der Continuität der Gesetze des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes bestand, ist ausgefüllt worden. Man kann aus den Constanten des flüssigen Zustandes das Verhalten der Gase gegenüber Druck und Volumenänderungen voraussagen und umgekehrt.

2. Mit Hülfe des Gesetzes von van der Waals, sowie auch der Beziehungen zwischen Lichtbrechung und Dichte, wird es möglich sein, der Bestimmung der atomaren Schwingungsvolumina, der Ringdecrementen und des molecularen Covolumens eine weit grössere Sicherheit als bisher zu verleihen.

3. Man kann die *Compressibilität* vieler Flüssigkeiten aus der *Dichte* ableiten.

4. Ebenso ist es mit Hülfe von van der Waals' Gleichung.

1) Bartoli u. Stracciati, Rend. Ac. Linc. 281. p. 30. 1884 und Rend. Ist. Lomb. scienc. e lett. II. 28. p. 10. 1895.

2) Für b wurden die Werthe $\varphi/3\sqrt{2}$ eingesetzt, soweit φ experimentell bestimmt wurde.

chungen möglich, die drei kritischen Grössen π , ϱ und ϑ aus der Dichte der Flüssigkeiten zu berechnen.

Kann auch die Bestimmung dieser Grössen auf genanntem Wege, besonders der kritischen Temperatur, vorläufig nur als roh bezeichnet werden, so sind diese Beziehungen doch theoretisch nicht ohne Interesse, und in Bezug auf die experimentell schwierige Bestimmung von π und ϱ auch bereits praktisch von einigem Werth. Den vorläufig erreichbaren Grad der Uebereinstimmung zeigen die folgenden mit den von mir abgeleiteten Constanten a und b nach der Gleichung $\pi = a/27b\varrho^2$ berechneten kritischen Drucke.

	π			π	
	beob.	ber.		beob.	ber.
Aceton . . .	56,1	53,6	Aethylacetat .	41,0	40,1
Aethyläther .	36,1	39,4	Aethylchlorid .	53,3	51,6
Aethylalkohol .	64,2	59,5	Benzol . . .	52,6	(44,6)
Essigsäure . .	57,1	53,8	Toluol . . .	41,6	37,5
Methylacetat .	52,6	49,6	Zinnchlorid . .	37,0	33,2

Die Unterschiede der Werthe π beob. und ber. sind zwar ziemlich gross, aber die Abweichungen der experimentell bestimmten kritischen Drucke seitens verschiedener Beobachter sind oft noch grösser.

5. Mit Hülfe der Constanten a und b kann die Verdampfungswärme der meisten Flüssigkeiten aus ihrer Dichte abgeleitet werden.

Nach van der Waals¹⁾ und Guldberg²⁾ ist, abgesehen von einigen stark associirten Flüssigkeiten, die moleculare Verdampfungswärme $m\varrho$ sehr angenähert der kritischen Temperatur proportional. Nach Guldberg ist $m\varrho = 14(273 + \vartheta)$. Es ist nun aber angenähert:

$$273 + \vartheta = \frac{8 \cdot 273}{27} \frac{a}{b}, \quad \text{folglich} \quad m\varrho = 1132,4 \frac{a}{b}.$$

Die moleculare Verdampfungswärme ist hiernach der molecularen Anziehung (Cohäsion) a direct, dem Schwingungs- und Kernvolumen der Atome umgekehrt proportional.

Die folgende Zusammenstellung einiger Werthe zeigt, wie weit sich obige Gleichung vorläufig bewährt:

1) van der Waals, Contin. gasf. u. flüss. Aggreg. p. 137. 1881.

2) Guldberg, Zeitschr. physik. Chem. 5. p. 376. 1890.

		ϱ				ϱ	
		beob.	ber.			beob.	ber.
Aethyläther	. .	90,2	99,0	Aethylidenchlorid		67,0	61,3
Essigsäure	. . .	84,9	89,6	Benzol	93,1	91,0
Methylacetat	. .	94,0	98,5	Toluol	83,5	82,3
Aethylacetat	. .	83,1	85,8	Zinnchlorid	. . .	30,5	28,9
Aethylchlorid	. .	89,3	93,6				

Die Uebereinstimmung ist zwar roh, aber theoretisch beachtenswerth. Eine von Nernst u. a. aus der Theorie von van der Waals abgeleitete Formel für die Verdampfungswärme erscheint weniger gut den Beobachtungen zu entsprechen.

Es war uns bisher möglich, aus der Dichte der Flüssigkeit die Compressibilität und Wärmeausdehnung, die Lichtbrechung, die kritischen Grössen und die Verdampfungswärme zu berechnen. Die nächsten Untersuchungen werden der Reibung gelten; auch soll versucht werden, die gefundenen Beziehungen auf den festen und gelösten Zustand auszudehnen.

Berlin, Techn. Hochschule.

1) Nernst, Lehrb. Theor. Chem. p. 204. 1893.

10. Zur Kinetik der Flüssigkeiten; von J. Traube.

Die Gleichung von van der Waals kann auf die folgende Form ¹⁾ gebracht werden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{3} n m v G_0^2.$$

Hier ist n die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, m das Moleculargewicht, v das Volumen, G_0 die moleculare Geschwindigkeit bei 0° , über die übrigen Grössen vgl. die vorige Mittheilung.

Wird die Gleichung auf das Grammmolecül einer Flüssigkeit bezogen, so wird $nm = s$ gleich der Dichte, das Molecularvolumen v wird $= m/s$, und es wird somit:

$$G_0 = \sqrt{\frac{3 K \Phi}{m}}.$$

Da bei gleicher Temperatur das Product $K \Phi$ für eine Flüssigkeit gleich ist dem Producte $p v$ eines Gases, so ist diese Gleichung identisch mit der bekannten Gasgleichung von Clausius. ²⁾

Die Geschwindigkeiten der Molecüle einer Flüssigkeit sind bei gleicher Temperatur gleich den molecularen Geschwindigkeiten der Gase.

Die *Weglänge* L eines flüssigen Molecüls kann offenbar proportional gesetzt werden der Differenz der Radien des

1) van der Waals, *Contin. gasf. u. fl. Aggreg.* 61. 1881; vgl. auch O. E. Meyer, *Kinet. Theor. d. Gase* 68. 1877.

2) O. E. Meyer, l. c. 23. 1887. Es ist beispielsweise (vgl. vorige Mittheilung) für Wasser $K = 2330$ Atm. $\Phi = 9,6$, folglich für Wasser

$$G_0 = \sqrt{\frac{2330 \times 0,76 \times 13,596 \times 9,809 \times 9,6}{18}} \text{ Meter} = 615 \text{ Meter},$$

für Wassergas (vgl. O. E. Meyer, l. c. p. 45) ist $G_0 = 614$ Meter.

kugelförmig gedachten Molecularvolumens und der Summe der atomaren Schwingungsvolumina, also

$$L = \sqrt[3]{V_m} - \sqrt[3]{\Sigma n C}.$$

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Stoffe, deren Weglänge im Gaszustande bekannt ist, und deren Molecularvolumina V_m , sowie atomaren Schwingungsvolumina $\Sigma n C$ für den flüssigen Zustand sich mit hinreichender Genauigkeit berechnen lassen, unter L_1 die Weglängen für den Gaszustand, unter L_2 für den flüssigen Zustand bei 0° zusammengestellt.

Die Werthe L_1 vgl. O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase p. 142. 1877. Die Werthe L_2 sind annähernd in absolutem Maasse berechnet mit Hülfe der weiter unten angegebenen absoluten Werthe für Chloräthyl.

	V_{m_0}	$\Sigma n C_0$	L_1	L_2	$\frac{L_1}{L_2} 10^{-3}$
Chloräthyl	69,7	48,1	0,0000 373 mm	0,000 000 044 mm	0,85
Methyläther	65,2	43,6	0,0000 422	0,000 000 046	0,92
Chlormethyl	53,7	32,2	0,0000 459	0,000 000 054	0,85
Chlor	48,3	26,4	0,0000 474	0,000 000 060	0,79
Aethylen	60,8	36,3	0,0000 582	0,000 000 057	1,02
Wasser	18,0	8,4	0,0000 649	0,000 000 054	1,20
Kohlensäure	47,5	23,0	0,0000 680	0,000 000 072	0,94
Stickoxydul	47,0	22,8	0,0000 681	0,000 000 073	0,93
Salzsäure	40,1	16,3	0,0000 734	0,000 000 081	0,91
Ammoniak	27,3	10,7	0,0000 737	0,000 000 074	1,00
Stickoxyd	37,5	14,3	0,0000 959	0,000 000 084	1,14
Kohlenoxyd	39,9	15,4	0,0000 985	0,000 000 085	1,16
Stickstoff	39,9	15,4	0,0000 986	0,000 000 085	1,16
Sauerstoff	35,5	11,0	0,0001 059	0,000 000 098	1,08
Wasserstoff	30,7	6,2	0,0001 855	0,000 000 118	1,57

Bei der Berechnung verschiedener Volumenwerthe H_2 , O_2 , N_2 etc. wurde die Gültigkeit des Satzes von Avogadro¹⁾ für Flüssigkeiten zu Grunde gelegt. Das Atomvolumen des Stickstoffs in N_2 , N_2O und NO wurde aus der Refraction der Gase²⁾ berechnet, für Aethylen wurde das Volumen aus den-

1) Vgl. die folgende Mittheilung.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 45. 1897.

jenigen der höheren Homologen¹⁾ abgeleitet, im übrigen wurden die aus wässerigen Lösungen berechneten Schwingungsvolumina²⁾ verwerthet.

Wie man erkennt, sind die *Weglängen* der *Flüssigkeitsmoleküle* den — nach ganz andere Methode — aus der Reibung berechneten *Weglängen* der *Gasmoleküle* fast allgemein *parallel*, und, wenn man von Wasserstoff absieht, kann man, wie die Werthe der letzten Columnne zeigen, auch auf angenäherte Proportionalität schliessen. Namentlich dann würde die Proportionalität zum Ausdruck kommen, wenn in Cl_2 , HCl , CH_3Cl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ das Chlorvolumen anstatt = 13,2 gleich 14,5 gesetzt würde, — ein Werth, für welchen verschiedene Gründe geltend gemacht werden könnten.

Aus den absoluten Werthen L_1 und L_2 würde folgen, dass im Mittel die Weglänge des gasförmigen Molecüles 990 mal grösser als die des flüssigen wäre; also die Stosszahl des flüssigen Molecüles, d. h. der Quotient aus Geschwindigkeit und Weglänge um ebensoviel grösser als diejenige des gasförmigen Molecüles.

Es ist aber zu bedenken, dass die absoluten Werthe von L_2 noch zwei Correctionen erfordern, denn 1. wurde bei ihrer Berechnung angenommen, dass die Moleküle in Ruhe sind; 2. dass der Stoss der Moleküle immer central erfolge. Wahrscheinlich sind daher die Werthe L_2 noch um einen gewissen Factor zu verkleinern.

Nach van der Waals³⁾ ist der Radius der *Wirkungssphäre* der Moleküle proportional und nicht sehr verschieden von dem Quotienten aus der doppelten Capillaritätsconstante $H = 2\alpha$ und dem Moleculardruck K .

Danach berechne ich bei $0^\circ \text{H}/K$ für Wasser = 0,000 000 68 mm, für Methyl- und Aethylalkohol = 0,000 000 32 bez. 0,000 000 35 mm, Aethylacetat u. Aethylbutyrat = 0,000 000 51 bez. 0,000 000 56 mm, Benzol und Toluol = 0,000 000 58 bez. 0,000 000 60 mm. Nicht associirte Glieder derselben homologen Reihe haben angenähert

1) Landolt-Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. 1. p. 421. 1893.

2) J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 290 p. 120. 1895.

3) van der Waals, l. c. 107 u. 165. 1881, vgl. auch Galitzine, Zeitschr. d. Phys. u. Chem. 4. p. 417. 1899.

gleiche Constanten der Capillarität und gleiche Moleculardrucke; folglich ist auch die Wirkungssphäre in solchen homologen Reihen annähernd gleich. Weitergehende Folgerungen scheinen mir aber vorläufig nicht gerechtfertigt.

Nach van der Waals ¹⁾ ist die Weglänge im Gaszustande

$$L_1 = \frac{v - \frac{3}{2\sqrt{2}}b}{\frac{3}{\sqrt{2}}b} s.$$

b ist die Volumenconstante von van der Waals ²⁾ und s der Durchmesser der als Kugel gedachten Summe der atomaren Schwingungsvolumina. Da L_1 und b_0 bekannt sind, so wird s für Chloräthyl = 0,000 000 28 mm, für Aethylen = 0,000 000 27 mm. Da sich nun die Werthe s verhalten wie die $\sqrt[3]{b}$ oder auch die dritten Wurzeln aus den Molecularrefractionen, so lassen sich die Durchmesser der atomaren und molecularen Schwingungsvolumina beliebiger Stoffe leicht in absolutem Maasse berechnen. Der Durchmesser des Kernvolumens wird alsdann

$$d = \frac{s}{\sqrt[3]{4\sqrt{2}}}.$$

Kern-, Schwingungs- und gesamntes Molecularvolumen sind

$$\frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{1}{6} \pi s^3 \text{ bez. } \frac{1}{6} \pi s^3 \frac{V_m}{\sum_n} C.$$

So berechnet man beispielsweise aus $b_0 = 54 \cdot 10^{-4}$ für Aethyläther $s = 0,000\,000\,34$ mm und $d = 0,00\,000\,029$ mm. Das moleculare Kernvolumen wird $= 13 \times 10^{-21}$ cmm; die Summe der Schwingungsräume $= 21 \times 10^{-21}$ cmm und das gesammte Molecularvolumen $= 28 \times 10^{-21}$ cmm.

1) van der Waals, l. c. p. 108.

2) Vgl. vorige Mittheilung.

2) Vgl. w. o. und vorige Mittheilung.

Ebenso findet man leicht die Anzahl der Aethermoleküle in $1 \text{ ccm} = 26 \cdot 10^{19}$, das Gewicht eines Aethermoleküls $= 20,6 \times 10^{-21} \text{ mg}$, sowie die Weglänge von flüssigem Aether $= 28 \times 10^{-9} \text{ mm}$, von Chloräthyl (vgl. w. o.) $= 44 \times 10^{-9} \text{ mm}$.

Die Zahlen sind von derselben Grössenordnung, wie die, welche von anderen Autoren erhalten wurden. Ich berechne, dass 3,5 Quadrillionen Wasserstoffatome $= 1 \text{ g}$ sind, während nach van der Waals 1 Quadrillion Wasserstoffatome $= 1 \text{ g}$ entspricht.

Berlin, Technische Hochschule.

11. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten; von J. Traube.

In strengerer Fassung lautet der Satz von Avogadro für die Gase:

Das moleculare Covolumen beliebiger Gase ist bei gleichen Drucken und Temperaturen constant.

In dieser Form gilt jener Satz¹⁾ anscheinend auch für *homogene Flüssigkeiten* und ebenso für *feste Stoffe*.

Das moleculare Covolumen einer normalen (d. h. nicht associirten) Flüssigkeit ist im Mittel = 24,5 ccm bei 0°.

Dasselbe ist bei 0° beispielsweise²⁾:

Für die

Kohlenwasserstoffe	C_6H_{14}	$-C_{16}H_{34}$	= 23,9–25,3 ccm
„	C_4H_8	$-C_{12}H_{24}$	= 25,0–27,6 „
Benzolkohlenwasserstoffe	C_7H_8	$-C_{10}H_{14}$	= 23,1–24,4 „
Ester der Fettsäure	$C_9H_{18}O_2$	$-C_{16}H_{32}O_2$	= 23,2–25,4 „
„ „ Oxalsäure	$C_8H_{14}O_4$	$-C_{13}H_{24}O_4$	= 23,9–26,8 „
„ „ Bernsteinsäuren	$C_{10}H_{18}O_4$	$-C_{18}H_{34}O_4$	= 22,6–26,1 „
„ „ Alkyläther	$C_4H_{10}O$	$-C_{16}H_{34}O$	= 24,1–27,5 „

Hierher gehören ferner fast sämmtliche Kohlenwasserstoffe und Säureester der verschiedensten Verbindungsclassen³⁾, die Säureanhydride, primären Amine, Halogenalkyle, Nitrile, Salpetersäureäther, Säurechloride, Senföle, Schwefeläther etc.

Nur die Anfangsglieder der Reihen geben zu kleine Werthe des Covolumens; von einem bestimmten Gliede an aufwärts wird dasselbe — annähernd — constant.

Zu *kleine* Werthe des Covolumens ergaben nun insbesondere auch die *Hydroxylverbindungen*⁴⁾; zu *grosse* Werthe dagegen manche secundären, aber namentlich *tertiären Amine*⁴⁾ und *Halogenverbindungen*⁴⁾.

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 3292. 1895; 29. p. 1023. 1896.

2) Landolt, Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. III. 1. p. 410. 1893.

3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 2925. 1895; 29. p. 1025. 1896.

4) J. Traube, l. c. 29. p. 1027 u. 1028. 1896; 30. p. 273. 1897.

In Bezug auf die Hydroxylverbindungen sowie andere Stoffe, welche scheinbar zu kleine moleculare Covolumina ergeben, genügt der Hinweis auf meine Mittheilung¹⁾ über Methoden der Moleculargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten, um diese Ausnahmen fast sämmtlich zu beseitigen. Dasselbst wurde gezeigt, dass das Covolumen in den weit- aus meisten Fällen normal wird, sobald man für diese Verbindungen denjenigen Associationsgrad annimmt, welcher sich aus Capillarität, Verdampfungswärme und anderen Eigenschaften berechnet.

In einigen Fällen, beispielsweise bei den Anfangsgliedern gewisser homologer Reihen genügt die Associationshypothese allein nicht, um volle Uebereinstimmung herbeizuführen; hier ist auch die folgende Hypothese in Betracht zu ziehen, welche vor allem die Ausnahmen beseitigt, bei welchen das Covolumen scheinbar zu grosse Werthe annimmt.

Zu dieser Hypothese führten die von mir gefundenen Beziehungen zwischen Lichtbrechung und Dichte.²⁾

Für Sauerstoff hatte ich beispielsweise aus der Dichte wässriger Lösungen bei 15° die folgenden atomaren Schwingungsvolumina abgeleitet: für Carbonyl- und Aethersauerstoff = 5,5, für Hydroxylsauerstoff = 2,3, bei Nachbarstellung weiterer Hydroxyle (beispielsweise bei ortho-Stellung aromatischer Stoffe) = 0,4.

Der Satz von der Proportionalität der Atomrefractionen (Kernräume) und der aus der Dichte abgeleiteten Atom- schwingungsräume³⁾ galt aber nur, wenn der Werth der *maximalen* Schwingungsvolumina, also beispielsweise für Sauerstoff allgemein der Werth 5,5 eingesetzt wurde. Diese That- sache fand eine einfache Deutung in der Annahme, dass bei der Verbindung eines Atoms mit anderen Atomen zwar das Kern- volumen unveränderlich (oder sehr wenig veränderlich) ist, dass aber die Schwingungsvolumina der einzelnen Atome sich von Stoff zu Stoff ändern, und zwar unter dem gegenseitigen Einflusse, welchen die verschiedenartigen in der Verbindung enthaltenen Atome aufeinander ausüben, sowie ferner, dass die Schwingungsvolumina

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 273. 1897.

2) J. Traube, l. c. 29. p. 2731. 1896.

3) J. Traube, l. c. 2741 u. 2742. 1896.

um so mehr verkleinert werden, je grösser die gegenseitige Anziehung der Atome ist.

Diese auch aus anderen Gründen gewiss sehr naheliegende¹⁾ Hypothese erklärt zunächst die verschiedenen Volumenwerthe bei obigem Beispiele, dem Sauerstoff. Aber dieselbe zeigt auch, dass wir einen Fehler begehen, indem wir bei der Berechnung der Schwingungsvolumina und somit auch des Covolumens etwa für den Aethersauerstoff allgemein den Werth 5,5 einsetzen. Offenbar ist dieses nur ein Mittelwerth. Ist der Sauerstoff mit sehr grossen Alkylen verbunden, so wird der wahre Werth grösser als 5,5, bei Verbindung mit Methyl und Aethyl dagegen kleiner als 5,5 sein, und zwar zwischen den Werthen 5,5 und 2,3 liegen. Dieses wird eine Verkleinerung der ΣnC und somit eine Vergrösserung des molecularen Covolumens zur Folge haben. Wir erkennen also, weshalb wir bei gewissen Anfangsgliedern homologer Reihen die Associationsfactoren²⁾ zu gross gefunden haben.

Besonders machen sich aber diese Verhältnisse beim Stickstoff und den Halogenen geltend.

Aus den Atomrefractionen³⁾ werden die folgenden maximalen Schwingungsvolumina berechnet:

N (Amine, Nitrile) = 9,1, N (Ammonium—Azo—Oxim—Isocyan—) = 13,0, Cl = 21,0, Br = 30,4 und J = 47,8.

Nun war beispielsweise für den dreierwerthigen Stickstoff in den Aminen allgemein bei der Berechnung des molecularen Covolumens der aus wässrigen Lösungen abgeleitete Mittelwerth $N = 1,5$ eingesetzt worden. Dieser Werth ist annähernd richtig, wenn das Stickstoffatom unmittelbar mit solchen Atomen verbunden ist, die sich durch grosse Affinität zum Stickstoff auszeichnen, also etwa mit 2 oder 3 Wasserstoff-

1) Wenn diese Hypothese bisher ausser Acht gelassen wurde, so lag dies nur daran, dass ich bei der Bestimmung der Volumenwerthe von den wässrigen Lösungen ausgegangen war, und hier in der That das Volumen eines Atoms *weit weniger* von Constitutionsverschiedenheiten beeinflusst wird, als dies bei homogenen Verbindungen der Fall ist. Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. p. 2726. 1895; Ann. Chem. Pharm. 290. p. 43. 1895.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 273. 1897.

3) J. Traube, 29. p. 2731. 1896 u. 30. p. 39 u. 43. 1897.

atomen, wie beim Ammoniak und den primären Aminen. Bei diesen Stoffen ist das Covolumen annähernd normal. Tritt dagegen das Stickstoffatom mit mehreren Alkylgruppen zusammen, wie in den secundären und tertiären Aminen, so wird offenbar sein Volumen zwischen den Grenzwerten 1,5 und 9,1 (oder 13,0? maximales Schwingungsvolumen) schwanken; es wird sich um so mehr dem Werthe 9,1 (bez. 13,0) nähern, je mehr Alkyle mit demselben unmittelbar vereinigt sind, und je grösser die Alkyle sind.

So wird das moleculare Covolumen = 24,5 ccm bei 0°, wenn für das Volumen des Stickstoffatoms gesetzt wird: im Diäthylamin = 3,2; im Diisooamylamin = 8,0; im Triäthylamin = 6,8 und im Triisobutylamin = 12,3. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Halogenverbindungen wie CCl_4 , CCl_3CHO , C_2HCl_5 etc.

Mit Hülfe der Gleichung von van der Waals lässt sich übrigens auch direct beweisen, dass in derartigen Verbindungen das Covolumen annähernd normal = 24,5 ccm bei 0° sein muss.

Denn setzen wir beispielsweise für Tetrachlorkohlenstoff, wie früher¹⁾ das moleculare Covolumen bei 0° = 31,9, so berechnet man²⁾ $10^4 b_s = 52,3$ und $10^3 a = 24,4$, während aus der kritischen Temperatur $\theta = 284,3$ und den kritischen Druck $\pi = 45,0$ $10^4 b = 56,7$ und $10^3 a = 39,0$ berechnet wird. Wird das Covolumen dagegen = 24,5 bei 0° gesetzt, so erhält man den Werth $10^4 b_s = 57,5$ und $10^3 a = 34,1$, also eine jedenfalls weit bessere Uebereinstimmung. Leider sind für andere hierher gehörige Verbindungen die kritischen Daten noch nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt.³⁾

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **29**. p. 1028. 1896.

2) Vgl. vorstehende Mittheilungen.

3) Hr. van der Waals hatte die Liebenswürdigkeit, mit mir über verschiedene Fragen zu correspondiren. Der von mir hochverehrte holländische Forscher theilte mir hierbei mit, dass er eine strengere Gültigkeit des Satzes von Avogadro für Flüssigkeiten deshalb nicht für wahrscheinlich halte, weil die Theorie der übereinstimmenden Zustände fordert, dass bei übereinstimmenden Temperaturen der Moleculardruck K dem kritischen Druck π proportional ist. Dieser Satz würde nun in der That mit dem Satze von Avogadro in Widerspruch stehen. Nach meinen Berechnungen steht aber jener Satz von van der Waals nicht mit den Thatfachen in Einklang, sodass ich diesen Einwand gegen die Ausdehnung des Satzes von Avogadro auf Flüssigkeiten einstweilen nicht als stichhaltig anerkennen kann.

Aus dem Satze von Avogadro folgt unmittelbar:

Die Moleculardrucke sämtlicher normalen Flüssigkeiten sind bei gleicher Temperatur gleich gross.

Hieraus folgt das Gesetz der molecularen Anziehung

$$a = \text{const } v^2 = \text{const } \frac{\text{mm}}{d^3}.$$

Die moleculare Anziehung oder die Cohäsion der Flüssigkeiten ist direct proportional dem Producte aus den molecularen Massen und umgekehrt proportional dem Quadrate der Dichte.

Techn. Hochschule zu Berlin.

12. Ueber die Herstellung von Arons'schen Bogenlampen mit Amalgamfüllung; von E. Gumlich.

(Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Taf. VII.)

Die Cadmiumlinien des sichtbaren Spectrums haben bekanntlich in neuerer Zeit, hauptsächlich infolge der wichtigen Arbeiten von Michelson über die Vergleichung des internationalen Meters mit der Wellenlänge des Cadmiumlichtes, in der messenden Physik eine hervorragende Bedeutung gewonnen; besonders eignen sie sich wegen ihrer Homogenität zu Interferenzbeobachtungen. Aber auch noch aus einem anderen Grunde sind sie für optische Messungen werthvoll: Seit der Einführung der Arons'schen Quecksilberlampe¹⁾ verfügt man ja über mehrere ungemein intensive Linien in Gelb, Grün, Blau und Violett, welche den sonst bei Dispersionsbestimmungen etc. benutzten und mit Hülfe von Salzperlen im Bunsenbrenner hergestellten Linien weit überlegen sind, aber leider weist die Vertheilung dieser hellsten Quecksilberlinien bedauerliche Lücken auf. Beispielsweise sind die vier rothen, im Quecksilberlichtbogen erscheinenden Linien ziemlich lichtschwach, und auch zwischen der hellgrünen Linie ($\lambda = 546 \mu\mu$) und der blauen Linie ($\lambda = 436 \mu\mu$) ist nur etwa noch die Linie $\lambda = 492 \mu\mu$ zu verwenden; diese Lücken werden aber gerade durch die hellsten Cadmiumlinien in glücklicher Weise ausgefüllt.

Leider ist es nicht leicht, die Cadmiumlinien einigermaßen intensiv herzustellen: Cadmiumsalze in das Linne-mann'sche Knallgasgebläse eingeführt, geben die Linien ungemein schwach. Wesentlich besser erhält man sie durch Cadmium-Metall oder -Amalgam in Geissler'schen Röhren,

1) L. Arons, Verh. der physikal. Ges. zu Berlin, in Wied. Ann. 47. p. 767. 1892.

doch bedarf man dazu eines starken Inductionsapparates und muss Röhren auf ca. 300° erhitzen, wodurch leicht Risse an den Einschmelzstellen der Pole entstehen. Auch der direct zwischen Cadmumpolen überspringende Inductionsfunke zeigt bei Anwendung eines sehr starken Inductoriums und Nebenschaltung einer Batterie Leydener Flaschen die Linien ziemlich hell; aber auch bei den Arbeiten, für welche die hierbei zu erzielende Intensität genügen würde, ist meist das Intermittiren des Lichtes lästig und strengt die Augen an. Wundervoll glänzend treten die Linien auf im directen Flammenbogen zwischen zwei Cadmumpolen, der sich für einen Augenblick ohne Mühe herstellen lässt, wenn man die Pole von jeder Oxydschicht befreit hat; leider erlischt dieser Bogen jedoch regelmässig nach einigen Secunden dadurch, dass die Pole erweichen, aneinander backen und sich ausserdem mit einer Oxydschicht überziehen; zudem entwickeln sich dabei dicke, gesundheitsschädliche Dämpfe. Mehrere Versuche, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, führten nicht zum Ziele.

Nun hatte Arons unlängst versucht, seine Bogenlampe statt mit Quecksilber, mit Amalgam zu füllen¹⁾, darunter auch Cadmiumamalgam, hatte jedoch keine befriedigenden Resultate erzielt: die Lampen waren mit Kühlung überhaupt nicht zu benutzen und sprangen ohne dieselbe sehr schnell, sodass er zu dem Schlusse kam, dass „das Arbeiten mit Amalgamen in der Lampe sehr misslich sei“. Dessenungeachtet habe ich den von Arons eingeschlagenen Weg weiter verfolgt.

Es zeigte sich hierbei sehr bald, dass die Hauptschwierigkeit in der Beseitigung der bei den Amalgamen auftretenden Oxydschicht besteht. Filtrirt man nämlich das aus vollkommen gereinigten Bestandtheilen hergestellte Amalgam kurz vor der Füllung nochmals in der Luft, so zeigt auch dann, wenn man die Röhre direct nach dem Einfüllen evacuirt, das Amalgam doch stets nach kurzer Zeit einen grauschwarzen Oxydüberzug, welcher das Zustandekommen des Bogens erschwert; zudem hängt sich das Amalgam an die Glaswände an und bildet eine dauernde Brücke für den Strom, die kaum zu beseitigen ist. Dieselbe Erscheinung, wenn auch in ge-

1) L. Arons, Wied. Ann. 58. p. 71—95. 1896.

ringern Maasse, trat ein, als ich das Amalgam im Vacuum herstellte, indem ich zunächst das Cadmium in die Röhre brachte, dieselbe evacuirt und dann erst das Quecksilber in vorher abgewogener Menge mittels einer Hahnzuführung in das Vacuum nachfliessen liess. Schliesslich gelang es, diese Schwierigkeit auf folgendem Wege zu beseitigen.

Die eigentliche Röhre RR (vgl. Taf. VIB) wurde mit zwei Ansatzröhren $A_3 DEA_4$ und $A_2 CKBT$ versehen (das scheinbar in der Zeichnungsebene liegende, gestrichelte Stück BT der letzteren steht thatsächlich senkrecht dazu); dieselben tragen bei A_1, A_2, A_3, A_4 Abschmelzstellen, bei V_1, V_2, V_3 Verengerungen, bei K eine zur Aufnahme des Amalgams bestimmte Kugel und bei T einen Trichter mit Hahn. Das Ganze wird nun zunächst mit Kalilauge, Salpetersäure und destillirtem Wasser sorgfältig gereinigt und getrocknet, was beides bei dieser Anordnung höchst einfach an der Wasserluftpumpe vorgenommen werden kann; sodann wird die Röhre an der Quecksilberluftpumpe evacuirt. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass der Hahn H nur an beiden Enden, nicht aber auch am mittleren, mit der Bohrung versehenen Theile gefettet wird, da sonst beim Einfüllen des erwärmten Amalgams leicht Fetttheilchen mit ins Innere gelangen können; eventuell verhindern ein paar in den Trichter gegossene Tropfen Quecksilber das Eindringen von Luft durch den nicht gefetteten Hahntheil. Sodann wird die Röhre mit der Kugel K und der Abschmelzstelle A in einem Heizkasten, dessen Grundriss in der Zeichnung punktirt angegeben ist, ziemlich stark erhitzt und auch das herausragende, nach oben gerichtete Röhrende BHT vorsichtig angewärmt. Bringt man nun das inzwischen ebenfalls angewärmte und nochmals filtrirte Amalgam durch den Trichter T und den Hahn H in die Kugel K , so wirkt die Abschmelzstelle A bereits als Filter und es bleibt vor derselben ein mit Oxyd überzogener Amalgamrest hängen, während das Amalgam in K schon sehr schön glänzend aussieht. Nunmehr schmilzt man das Trichterstück bei A_1 ab und evacuirt aufs neue unter nochmaligem Erhitzen und Neigen der Luftpumpe bez. Klopfen an der Röhre, sodass auch die im Amalgam noch vorhandenen Spuren von Luft möglichst vollkommen ausgetrieben werden. Hierauf wird die

Röhre bei A_4 von der Luftpumpe abgeschmolzen und das Amalgam aus der Kugel K durch die Verengerungen V und A_2 in die Röhre R hineinfließt, wo es ebenso rein und glänzend ankommen muss, wie gut gereinigtes Quecksilber. Schmilzt man nun noch das Kugelstück bei A_2 ab, so ist die Röhre zum Gebrauch fertig. Die Röhren Q , welche ebenso wie die eingeschmolzenen Platindrähte P als Stromzuführungen dienen, werden mit Quecksilber gefüllt, die Röhre wird im Wasserbade erwärmt und das geschmolzene Amalgam durch Neigen der Röhre zum Contact gebracht, bei dessen Unterbrechung der Lichtbogen entsteht, der dauernd weiter brennt, wenn die Quantität des Amalgams richtig bemessen war. Da sich dies jedoch vor dem Zustandekommen des Bogens schwer genau beurtheilen lässt, so bemisst man lieber von vornherein das Amalgam etwas reichlich und wirft den eventuell überschüssigen Theil in die Biegung des Rohres bei E . Das letztere kann man dann, je nach der Einrichtung des als Kühlbad dienenden Kastens, als Handhabe benutzen oder auch bei A_3 abschmelzen und die Röhre mit einer Klemmvorrichtung innerhalb der Kühlflüssigkeit befestigen.

Während das reine Amalgam von den Röhrenwänden auch bei Erwärmung auf 100° und darüber glatt abfließt, haftet das während des Brennens von den Polen verspritzte Amalgam fest am Glase und bildet in der Nähe der Pole einen undurchsichtigen Belag. Es ist deshalb rathsam, die Pole an das eine Ende der Röhre zu legen, sodass das andere Ende stets frei bleibt; eine Röhrenlänge von ca. 20 cm genügt hierzu vollständig. Der Abstand der beiden Polröhren voneinander ist für das Zustandekommen des Bogens nicht sehr wesentlich, — ich benutzte meist einen solchen von ca. 15 mm — ebenso auch der innere, etwa 20—25 mm betragende Durchmesser der Röhre RR , doch scheint die Helligkeit bei engeren Röhren etwas grösser zu sein.

Beim Auftreten des Bogens geräth nun hauptsächlich der eine Pol¹⁾ in starke Wallung und es zeigte sich, dass die grösste Helligkeit des Cadmiumlichtes von hier ausgeht. Da

1) Nach meinen Versuchen ist dies die Kathode, wie auch Arons in seiner ersten Mittheilung angiebt, während er in seiner zweiten Mittheilung diese Eigenschaft der Anode zuschreibt.

jedoch das Niveau des Amalgams gerade dort infolge von Verspritzen etc. leicht etwas sinkt, so würde das von diesem Pole kommende Licht für die Beleuchtung zum grössten Theile verloren gehen; ich habe deshalb an dem Winkel des Rohres über der Kathode ein Stück Wand unter ca. 45° der Röhrenaxe geneigt anbringen lassen und dasselbe versilbert, sodass auch das von unten kommende Licht in Richtung der Röhrenaxe austritt; thatsächlich wird hierdurch die Intensität der Linien erheblich vermehrt.

In dem Sinken des Amalgamniveaus an einem Pole liegt aber auch eine Gefahr für die Röhren selbst, indem der innere heisseste Theil des Lichtbogens dem die Pole trennenden Röhrenstück immer näher kommt und dies zum Springen bringt. Es ist deshalb rathsam, den Bogen von Zeit zu Zeit zu unterbrechen und durch Neigen der Röhre das gesunkene Niveau wieder zu heben. Der Versuch, dies Ziel durch zeitweises Umkehren der Stromrichtung zu erreichen, gelingt selten, da der Bogen auch bei raschem Commutiren meist erlischt.

Zweifelloos spielt betreffs der Haltbarkeit der Röhren auch die Kühlung und die chemische Zusammensetzung des Glases eine wesentliche Rolle; es würde sich verlohnen, diesbezügliche Proben mit verschiedenen Glassorten anzustellen.

Als Stromquelle benutzte ich eine zu Beleuchtungszwecken vorhandene Accumulatorenatterie von 65 Volt; die Stromstärke betrug bei Einschaltung eines passenden Widerstandes ca. 8 Amp., doch lässt sich, wie Arons gezeigt hat, der Lichtbogen auch schon mit geringerem Energieverbrauch dauernd in Gang halten.

Die Intensität der Cadmiumlinien steigt mit der Concentration des Amalgams. Ein Amalgam aus 90 Gewichtstheilen Quecksilber und 10 Theilen Cadmium ist noch bequem zu handhaben; es ist zwar bei Zimmertemperatur nicht mehr durchweg flüssig, doch lösen sich die festen Theile bei mässiger Erwärmung wieder; bei höheren Concentrationen hat man mit dem Einbringen des Amalgams durch den Trichter und die Verengerungen wesentlich grössere Schwierigkeiten.

Ferner wächst die Lichtstärke mit der Temperatur der Kühlflüssigkeit. Ich verwendete siedendes Wasser und erhielt auch hiermit schon recht helle Linien; ein Versuch mit Glycerin

von 180° zeigte jedoch, dass die Intensität der Linien noch bedeutend zugenommen hatte, aber die sich entwickelnden Dämpfe waren hinderlich. Immerhin würde es kaum schwierig sein, diesem Uebelstande durch geeignete Wahl einer hochsiedenden Flüssigkeit bez. genügenden Abschluss des Bades zu begegnen. Jedenfalls ist die Anwendung einer heissen Kühlflüssigkeit der Verwendung der Röhren in freier Luft, die sie auf die Dauer nicht aushalten, vorzuziehen.

Es möge nun eine Zusammenstellung der Quecksilber- und Cadmiumlinien mit einer geschätzten Angabe ihrer Helligkeit bei Anwendung von siedendem Wasser als Kühlflüssigkeit folgen; 1 bedeutet die grösste Helligkeit; die Wellenlängen sind mit Hülfe des Abbé'schen Spectrometers bestimmt.

	Wellenlänge in $\mu\mu$	Intensität		Wellenlänge in $\mu\mu$	Intensität
Hg	695	5	Hg	503	5
Cd	644	3	Hg	496	6
Hg	623	4	Hg	492	3
Hg	613	4	Cd	480	3
Hg	607	5	Cd	468	3,5
Hg	579	1	Hg	486	1
Hg	577	1	Hg	485	4
Hg	568	5	Hg	484	4
Hg	546	1	Hg	408	3
Cd	538	5	Hg	405	3
Cd	515	5	Hg	398	5
Cd	509	2			

Es erreicht hiernach die Intensität auch der hellsten Cadmiumlinien diejenige der vier hellsten Quecksilberlinien keineswegs; jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass namentlich die von der Arons'schen Quecksilberlampe gelieferte grüne Linie ($\lambda = 546$) wohl das hellste monochromatische Licht darstellt, das wir überhaupt kennen und mit welchem sich nur das im Knallgasgebläse erzeugte Natriumlicht vergleichen lässt. Die mit der Intensität 1—3 bezeichneten Linien sind für Beleuchtungs- und Interferenzzwecke noch recht wohl zu verwenden, die Linien von der Intensität 4—5 reichen zur Bestimmung von Brechungsexponenten nach der Prismenmethode noch be-

quem aus. Dass die Anzahl der von mir beobachteten Quecksilberlinien etwas geringer ist, als die Zahl der von Arons beobachteten, liegt jedenfalls an der geringeren Temperatur der Kühlflüssigkeit, ist aber für die meisten optischen Zwecke vortheilhaft, da man meist doch nur die hellsten Linien verwenden und die übrigen beseitigen wird.

Einige weitere Versuche erstreckten sich auf Kalium-, Zinn- und Zinkamalgam. Die Herstellung von gut functionirenden Röhren der beiden ersten Arten bietet keinerlei besondere Schwierigkeiten, wenn man sich beim Kaliumamalgam auf eine Concentration von ca. 1 Proc., beim Zinnamalgam auf eine solche von 4—5 Proc. beschränkt; leider aber fand ich die Erfahrung von Arons bestätigt, dass sich bei Anwendung einer Kühlflüssigkeit die Kalium- und Zinnlinien überhaupt nicht zeigen; ich sah deshalb von einer Fortsetzung dieser Versuche bald ab. Dagegen gelang die Herstellung der Zinklinien recht gut, wenn auch nicht so leicht, als diejenige der Cadmiumlinien. Noch mehr als beim Cadmium muss man nämlich beim Zink auf absolute Sauberkeit von Röhren und Amalgam achten; zudem ist die Füllung der Röhren mit hochprocentigem Amalgam schwieriger, weil dies noch früher erstarrt, als Cadmiumamalgam. Ich beschränkte mich daher auf 4—5 Proc. Amalgam und erhielt folgende Linien, welche an Helligkeit denjenigen der Cadmiumlinien nicht wesentlich nachstehen:

Wellenlänge in $\mu\mu$	Intensität	Wellenlänge in $\mu\mu$	Intensität
636	3	480	6
508	3	472	3
481	2,5	468	3,5

Allerdings scheint es, als ob die Röhren mit Zinkamalgam besonders stark zum Springen neigten, was vielleicht auf die von anderer Seite gemachte Erfahrung zurückzuführen ist, dass Zinkamalgam das Glas leicht angreift. Da im übrigen die Zinklinien im Spectrum nahezu dieselbe Lage haben, wie die hellsten Cadmiumlinien, so ist schon aus diesem Grunde die Anwendung von Cadmiumamalgamröhren vorzuziehen.

Charlottenburg, April 1897.

13. *Ueber die Messung der Helligkeit des Tageslichts; von H. W. Vogel.*

Unter den vielen Aufgaben, welche das photochemische Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule Berlin seit Jahren beschäftigen, gehört auch die Photometrie.

Es ist klar, dass die photometrische Bestimmung des Tageslichtes von ganz besonderer Wichtigkeit für die Photographie ist. Bis jetzt hat sich nur L. Weber¹⁾ dieser Aufgabe stetig gewidmet.

L. Weber schreibt für diese Messungen die Beobachtung durch rothes und grünes Glas vor, welches am Ocular seines Photometers angebracht ist. Man soll dann den Werth für Roth durch den Werth für Grün dividiren und nach dem erhaltenen Bruch aus einer seinen Instrumenten beigegebenen Tabelle eine Zahl herausuchen, mit der der Werth für Roth zu multipliciren ist, um den Helligkeitswerth für weisses Tageslicht zu erhalten. Ich habe gegen diese Art der Messung insofern Bedenken, weil hier das blaue Licht, welches ebenfalls zur Helligkeit beiträgt, gänzlich vernachlässigt ist, und weil ich nicht glaube, dass die grünen und rothen Ocularscheiben aller Photometer gleich herzustellen sind.

Ich versuchte deshalb eine einfachere Methode mit Hilfe des trefflichen Weber'schen Photometers.

Sucht man das Weber'sche Photometer direct auf Tageslicht einzustellen, so sieht man bei Anwendung des bekannten Lummer-Brodhun'sches Prismas einen blauen Kreis, umgeben von einem gelben Ringe, dem reflectirten Licht der Photometerlampe (ich benutze für diese stets Amylacetat); rückt man die innere Milchglasplatte diesem Lichte näher, so erscheint der blaue Kreis dunkler, entfernt man sie, so scheint er heller. Da es nun bei der Farbenungleichheit schwer scheint, auf Gleichheit der Helligkeit des Ringes und des Kreises einzustellen, so versuchte ich anfangs eine erste Einstellung, wo

1) L. Weber, Wied. Ann. 26. p. 374. 1885; ferner Schriften d. naturw. Vereins für Schleswig-Holstein 11. Heft 1.

der Kreis eben dunkler, und eine zweite, wo er eben heller erscheint als der umgebende gelbe Ring, und nahm aus beiden Einstellungen das Mittel.

Bei weiteren Versuchen in dieser Richtung bemerkte ich aber, dass es keineswegs so schwer ist, Kreis und Ring auf gleiche Helligkeit einzustellen. Um dessen sicher zu sein, zog ich noch andere Beobachter mit heran. Es wurde dadurch constatirt, dass die verschiedene Farbe zwar bei dem Rumford'schen Schattenphotometer ganz erheblich stört (Abney hat zwar auch diese Störung überwunden), bei dem Weberphotometer aber in viel geringerem Grade, weil hier nicht Dunkelheiten, sondern Helligkeiten zu vergleichen sind. Um festzustellen, inwieweit ein auf Photometrie geübtes Auge zu gleichmässigen Resultaten kommt, machte ich verschiedene Einstellungen bei gleichmässig hellem Tageslicht hintereinander.

Ich gebe hier folgende Beispiele:

Datum			Stärkste	
			Mittel	Abweichung vom Mittel
14./1.	Abgel. Gradzahlen	Weber	91 90 92 95 93 93 92 $\frac{1}{3}$	+ 2 $\frac{2}{3}$
15./1.	"	"	71 70 70 68 70 70	- 2
16./1.	"	"	89 89 88 89 88 89	- 1
19./2.	"	"	75 77 78 77 75 75 76 $\frac{1}{6}$	+ 1 $\frac{5}{6}$

Ich verglich diese Zahlen mit meinen Zahlen bei Messungen von Lichtern, die mit der Messflamme fast gleiche Farbe hatten, und fand, dass bei denselben die Abweichungen vom Mittel z. Th. ebenso stark waren, wie in obigen Beispielen. Seit der Zeit stehe ich nicht mehr an, das Himmelslicht *direct* zu messen, ohne Vorschlag rother und grüner Scheiben, und glaube ich dadurch eine höchst bequeme Methode der Erkennung der für Wissenschaft und Industrie bez. Kunst, namentlich Photographie, so wichtigen Tageslichtstärke gewonnen zu haben. Natürlich muss man öfters zur Abschwächung des Tageslichts durch Milchglasscheiben nach Vorschrift L. Weber's schreiten, namentlich im Sommer. Dasselbe kann durch Polarisation erreicht werden (vgl. Weber's neue Montirung des Milchglasplattenphotometers¹⁾). Versuche darüber stehen noch aus.

1) L. Weber, Schriften d. naturw. Vereins f. Schleswig-Holstein 8. Heft 2.

Die Messungen selbst konnte ich nicht im Freien machen, wo das ganze Himmelsgewölbe zur Wirkung gelangt. Ich begnügte mich, an einer fest bestimmten Stelle meines Hörsaales zu arbeiten, dessen hohes Bogenfenster von ca. 5 qm Fläche nach Weber 212 Quadratgrade¹⁾ des blauen Himmels deckte, d. i. etwa $\frac{1}{190}$ des ganzen Himmelsgewölbes.

Einige Ergebnisse führe ich hier beiläufig an, weil sie in stark wechselndem Wetter angestellt sind und die enormen Schwankungen des Tageslichts im Winter charakterisiren.

13./1. h. 3 p. m. starker Nebel	2,3	Meterkerzen
14./1. „ 2 „ „ schwacher Nebel	79,59	„
15./1. „ 2 „ „ grauer Himmel, Nebel	89,55	„
16./1. „ 2 „ „ grauer Himmel, Nebel	55,54	„
22./1. Sonniger Tag, heiter, etwas neblig	394,5	„

Ich habe durch Hrn. E. Obernetter weitere Versuche in dieser Richtung machen und namentlich electrisches Bogenlicht in verschiedenen Richtungen mittels Weber's Photometer ohne Benutzung farbiger Scheiben direct messen lassen. Die Messungen stimmen sehr gut mit meinen eigenen, gleichzeitig angestellten überein.

Berlin, im März 1897.

1) Vgl. L. Weber, Zeitschr. f. Instrumentenk. 4. p. 343. 1884.

**14. Werthe der erdmagnetischen
Elemente zu Potsdam für das Jahr 1896;
von M. Eschenhagen.**

(Mitgetheilt vom magnetischen Observatorium des k. preuss.
Meteorologischen Instituts.)

Wie im Vorjahre ¹⁾ so sind auch für das Jahr 1896 die Mittelwerthe aller stündlichen Ablesungen der photographisch registrirten Curven nach Reduction derselben auf absolutes Maass gebildet worden, welche nachstehend nebst den Secularänderungen gegen 1895 angegeben sind.

	Werthe für 1896:	Änderungen gegen 1895
Declination	10° 14,3' West.	- 5,6'
Horizontalintensität	0,18747 C.G.S.	+ 0,00027
Verticalintensität	0,49404 C.G.S.	+ 0,00012
Inclination	66° 38,4'	- 1,4'
Totalintensität	0,47279 C.G.S.	+ 0,00021

Grössere magnetische Störungen fanden an folgenden Tagen statt: Jan. 4., 17., 31., Febr. 4., 28., 29., März 4., 26., 28., Mai 2., 3., 17., Septbr. 18., 20., Octbr. 11., 12., Novbr. 7., Decbr. 3., 4. Die Zahl der Stunden, welche sich durch grössere oder geringere magnetische Störungen auszeichneten, betrug für Declination 559, für Horizontalintensität 1043, für Verticalintensität 360, die über den Tag in der Weise vertheilt sind, dass die grösste Zahl auf die Abendstunden von 5—8 fällt.

Der *regelmässige tägliche Gang* der drei Elemente, abgeleitet aus allen Stundenwerthen des Jahres 1896, ist aus folgender Tabelle ersichtlich, welche die Abweichungen der stündlichen Mittel vom Monatsmittel darstellt und zwar für die Declination in Bogenminuten, für die Intensitäten in Einheiten der fünften Decimale. Als Winter gilt die Zeit von October-März, als Sommer die Monate April-September. Negative Zahlen deuten an, dass

1) M. Eschenhagen, Wied. Ann. 58. p. 775. 1896.

der betreffende Stundenwerth um den angegebenen Betrag kleiner ist als das Tagesmittel und umgekehrt.

	Declination		Horizontalintensität		Verticalintensität	
	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer
1 ^h a. m.	-1,57'	-1,64'	+ 2,8	+ 7,5	-2,9	- 0,2
2	-1,21	-1,37	+ 2,2	+ 7,5	-3,6	- 1,3
3	-0,86	-1,75	+ 2,1	+ 5,5	-3,5	- 1,3
4	-0,50	-1,33	+ 3,5	+ 5,4	-3,6	- 1,0
5	-0,48	-2,48	+ 5,3	+ 5,8	-3,3	- 0,9
6	-0,46	-3,33	+ 7,6	+ 2,3	-2,9	- 0,1
7	-0,59	-3,98	+ 7,4	- 3,9	-1,9	+ 1,0
8	-0,88	-4,07	+ 3,4	-12,8	-1,4	+ 0,5
9	-0,87	-2,96	- 1,9	-22,0	-2,3	- 2,7
10	+0,12	-0,55	- 8,6	-26,1	-4,5	- 7,7
11	+2,01	+2,36	-11,7	-25,6	-5,8	-12,6
Mittag	+3,48	+5,05	-10,7	-20,2	-5,2	-13,5
1 ^h p. m.	+4,32	+6,32	- 6,5	-11,8	-3,0	-10,5
2	+4,02	+6,22	- 5,8	- 2,0	+1,2	- 4,6
3	+2,68	+4,33	- 4,0	+ 1,8	+5,3	+ 1,8
4	+1,32	+3,06	- 3,8	+ 5,5	+7,2	+ 6,0
5	+0,22	+1,59	- 2,9	+ 5,9	+7,7	+ 8,7
6	-0,01	+0,53	- 1,2	+ 8,3	+6,8	+ 9,5
7	-0,82	-0,36	+ 0,9	+11,8	+6,4	+ 8,8
8	-1,23	-0,52	+ 3,0	+13,8	+5,4	+ 7,3
9	-2,09	-1,07	+ 5,4	+12,7	+3,5	+ 5,8
10	-2,21	-1,12	+ 4,8	+12,0	+1,8	+ 3,7
11	-2,27	-1,39	+ 4,1	+10,2	+0,2	+ 2,3
Mittelwerth	-2,10	-1,55	+ 3,8	+ 8,7	-1,5	+ 1,0

Eingehendere Darlegungen sowie graphische Darstellungen wird der im Laufe des Jahres erscheinende Band der regelmässigen Veröffentlichungen enthalten.

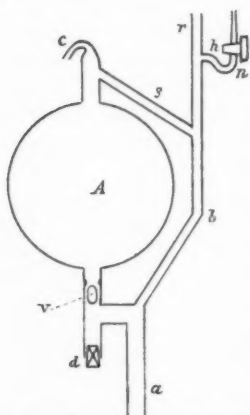
Für eine *magnetische Landesvermessung*, zunächst der nord- und mitteldeutschen Gebiete, sind genauere Pläne ausgearbeitet, und es dürfte mit denselben, wenn möglich, noch im laufenden Jahre begonnen werden. Es sollen nach denselben im Verlaufe der nächsten fünf Jahre die drei erdmagnetischen Elemente an ca. 250 Orten des genannten Gebietes bestimmt werden, bei deren Auswahl naturgemäss die unmittelbare Nähe grösserer Städte vermieden werden wird.

Für 30—40 Stationen wird man geeignete Punkte der Landestriangulation wählen, deren Wiederauffindung und Benutzung auf möglichst lange Zeit hinaus gesichert erscheint. An denselben werden die Beobachtungen im ersten und letzten Jahre der Vermessung besonders sorgfältig angestellt, sodass eine Ableitung der Secularvariation des Gebietes möglichst exact erfolgen kann. Andererseits wird durch Anschluss an diese Punkte die Mitwirkung gelegentlicher Beobachter behufs specieller magnetischer Localuntersuchungen erleichtert, wie überhaupt jede Wiederaufnahme der Messungen in späterer Zeit gefördert.

**15. Aenderung an dem Einströmungsort des
Quecksilbers bei Quecksilberkolbenluftpumpen;
von F. Neesen.**

(Mitgetheilt vom Verfasser aus den Verhandlungen der physikalischen
Gesellschaft in Berlin.)

An der in Wied. Ann. Bd. 58, S. 415—416 beschriebenen Ventileinrichtung ist für den Verfertiger die Unbequemlichkeit vorhanden, dass das Ventil eingestellt werden muss. Durch die Verlegung des Ventiles an eine andere Stelle fällt dieser Umstand weg und werden gleichzeitig andere Vortheile gewonnen.



Das Quecksilbergefäß *A* steht durch *a* in Verbindung mit dem Reservoir, aus welchem es gefüllt wird, und durch die bekannte Capillare *c* mit der Saugpumpe oder der atmosphärischen Luft. In *a* ist ein Rückschlagventil *v* angeordnet, ferner geht von *a* eine Rohrverbindung *b* zum auszupumpenden Recipien-

ten. Rohr *s* zweigt von *b* ab und führt nach dem oberen Theil des Gefäßes *A*. Steigt nun das Quecksilber in *a* in die Höhe, so schliesst sich durch Auftrieb Ventil *v*. Das Quecksilber geht nach *b*, schliesst das zum Recipienten führende Rohr *r* ab und geht durch *s* nach *A* über, fällt also von oben in *A* hinein, während bei allen bisherigen Ausführungen das Quecksilber von unten in *A* aufsteigt. Die Luft wird wie sonst durch das Quecksilber nach *c* und von da weiter getrieben. Beim Zurückfallen des Quecksilbers von *A* nach *a* öffnet sich Ventil *v* und lässt das Quecksilber austreten. Hierbei entleert sich auch Rohr *b*, so dass die Verbindung von *A* mit dem Recipienten während der ganzen Dauer des Herunterfallens des Quecksilbers hergestellt ist. Der grosse Vor-

theil, welche der letzterwähnte Umstand mit sich bringt, ist schon früher hervorgehoben worden. Die Luft braucht bei vorgeschrittener Verdünnung eine erhebliche Zeit, um aus den entfernteren Theilen der Recipienten zum Gefäss *A* zu gelangen, sodass es von erheblichem Nutzen ist, dass hier *A* lange mit dem Recipienten in Verbindung steht.

Ein weiterer Gewinn ergiebt sich daraus, dass nicht mehr wie früher die ganze in *A* befindliche Quecksilbermenge in Aufwärtsbewegung begriffen ist. Bisher war das der Fall, es brachte dies den Uebelstand mit sich, dass beim Anschlagen dieser grossen Quecksilbermenge gegen die Capillare *c* oder den an Stelle derselben befindlichen Hahn sehr leicht ein Zersprengen der Pumpe erfolgt. Diese Gefahr fällt bei der neuen Einrichtung ganz weg, sodass man das Quecksilber bis zum letzten Augenblick mit derselben Geschwindigkeit aufsteigen lassen kann. Ich ziehe vor, die Geschwindigkeit nicht zu gross zu nehmen, weil sich sonst leicht Luftblasen an den Wänden festsetzen. Bei meiner selbstthätigen Pumpe ist an dem Reservoir, aus welchem das Quecksilber nach *A* übersteigt, ein Hahn bei der Verbindungsstelle mit der äusseren Luft angebracht, durch dessen Stellung der Zufluss der Luft gehemmt und so das Ansteigen des Quecksilbers verlangsamt werden kann.

Einen dritten Vortheil bietet die Einrichtung dadurch, dass man mit derselben nach Belieben die eingesaugte Luft aus *A* wieder in den Recipienten zurücktreten lassen kann. Es war das bisher der einzige Vorzug der alten Hahnpumpen vor den sonst überlegenen Pumpen mit der Capillare *c*.

Hat man zum Beispiel meine selbstthätige Pumpe mit Hahnteuerung und hat zuviel Luft aus dem Recipienten nach *A* überströmen lassen, so wird der Steuerungshahn an dem Quecksilberreservoir, welcher die abwechselnde Verbindung des letzteren mit einer Saugpumpe oder der äusseren Luft besorgt, mit der Hand umgelegt, sodass äussere Luft Zutritt und das Quecksilber nach *A* überfällt. Ist die Luft in *A* hinreichend zusammengedrückt, so schlägt man den Hahn wieder um, das Rohr *b* entleert sich rasch, wodurch die Verbindung zwischen *A* und dem Recipienten hergestellt wird. Nach Eintritt des gewünschten Verdünnungsgrades schlägt man den Hahn abermals um, worauf *r* durch das aufsteigende Quecksilber abgeschlossen wird.

Durch das Ventil v , das von grossem Querschnitt genommen werden kann, da es ja nicht ganz dicht zu schliessen braucht, fliesst das Quecksilber ebenso rasch wie sonst ab. Es kommt dem Ueberdruck von oben noch der Umstand zu Hülfe, dass in b das Quecksilber rascher wie in A sinkt, sodass es unter dem Ventilkörper v weggezogen wird, also der Auftrieb zum Theil aufhört.

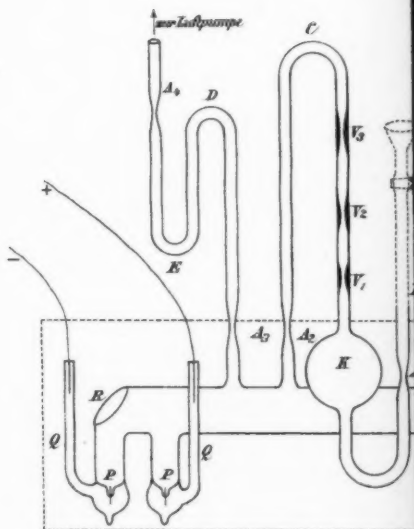
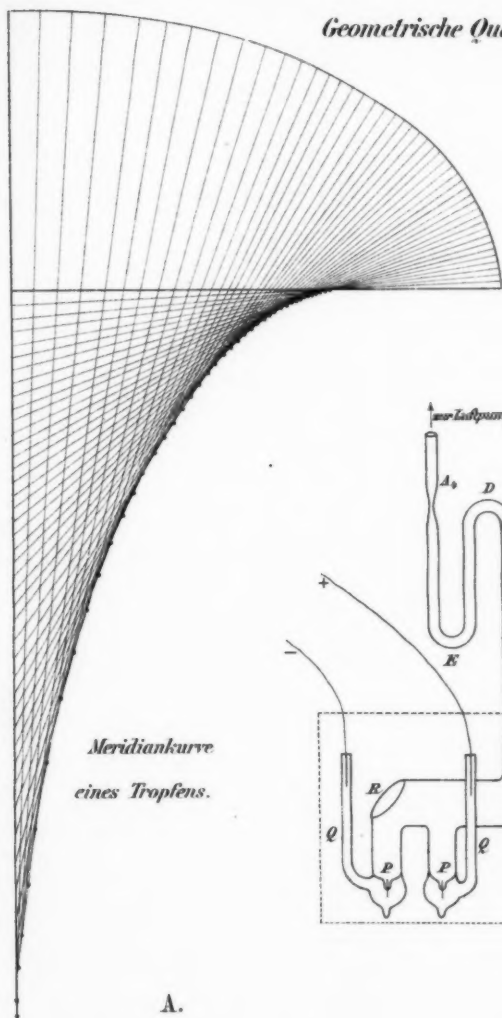
Um v vorkommenen Falles reinigen zu können, ist v in einem unten offenen, durch Gummistöpsel d zu verschliessenden Seitenrohr zu a angeordnet.

Die Zeichnung zeigt schliesslich noch einen kleinen Hahn h am Rohre r , welcher in einem mit einer nur wenige Millimeter tiefen Biegung versehenen Capillare n sitzt. Das offene Ende dieses Rohres ist in eine feine Spitze ausgezogen. Dieser Theil hat den Zweck, nach Belieben kleine Luftmengen einzulassen.

Beim Spiel der Pumpe füllt sich die Capillare n bis auf eine kleine Luftblase mit Quecksilber. Soll nun etwas Luft eintreten, so wird der Hahn h langsam geöffnet. Luft tritt ein, drückt das Quecksilber aus n heraus und geht in den Recipienten über. Da die eintretende Luft nur eine Spannung von wenigen Millimeter besitzt, so hat man es in der Hand, durch rechtzeitiges Schliessen des Hahnes nur sehr kleine Luftmengen eintreten zu lassen. Anbringung eines zweiten Hahnes, wie bei der alten Geissler'schen Hahnpumpe, könnte die Einrichtung noch empfindlicher machen.

Die beschriebene Einrichtung lässt sich nachträglich an allen Quecksilberpumpen, die auf dem Kolbenprincip beruhen, anbringen.

Geometrische Quadratur:



B.

Specifische Cohäsion : $a^2 = 2000 \text{ mm}^2$

Siedentopf A.

Gumlich B.

Fig. 2.

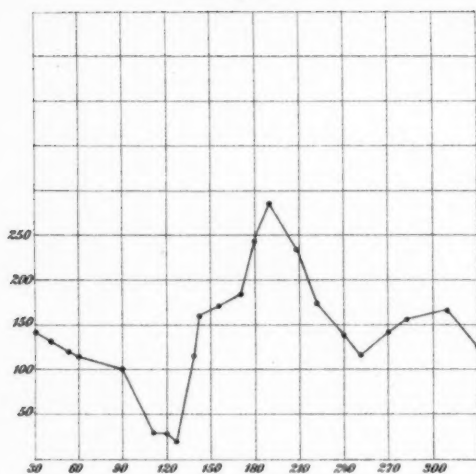


Fig.

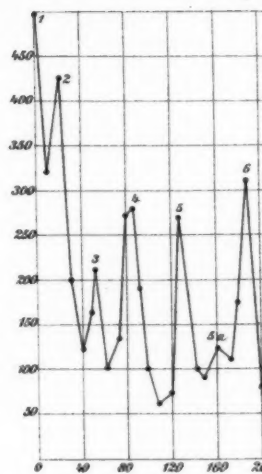


Fig. 6.

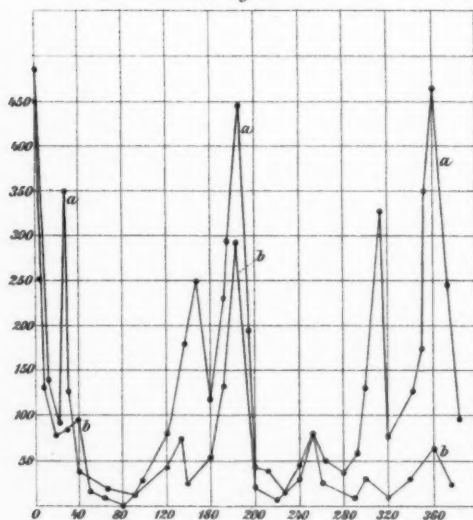


Fig.

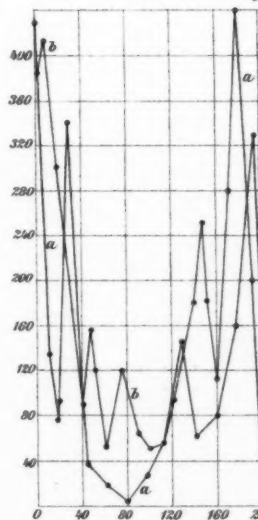


Fig. 5.

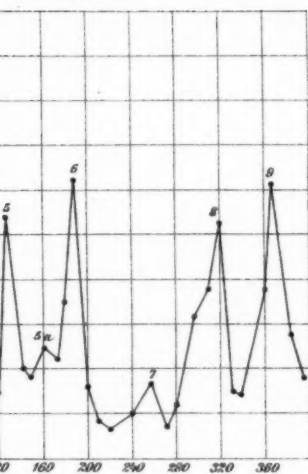


Fig. 7.

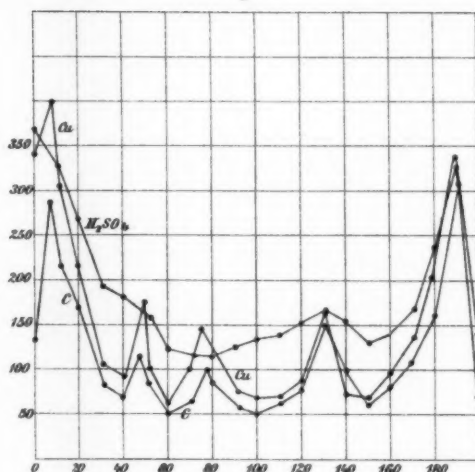
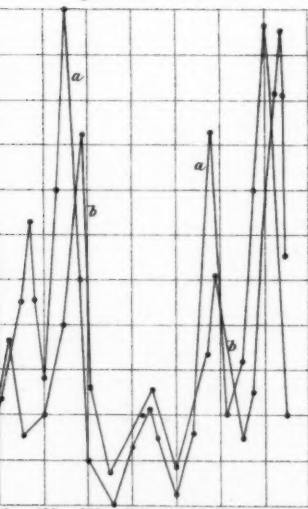


Fig. 10.



C.

Fig. 9.

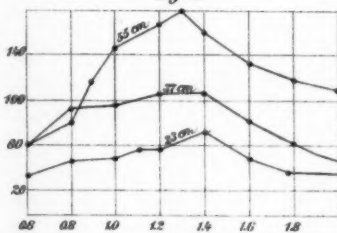
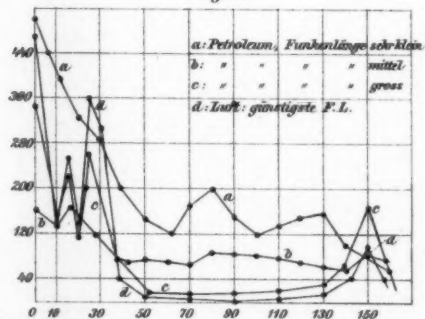


Fig. 11.



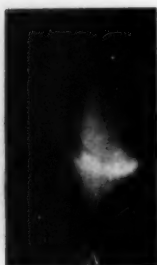


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

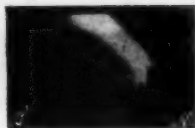


Fig. 14.



Fig. 10.

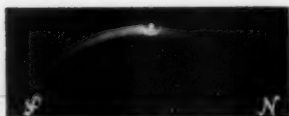


Fig. 12.



Fig. 11.



Fig. 9.

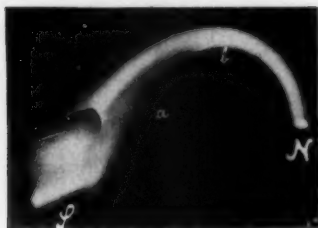
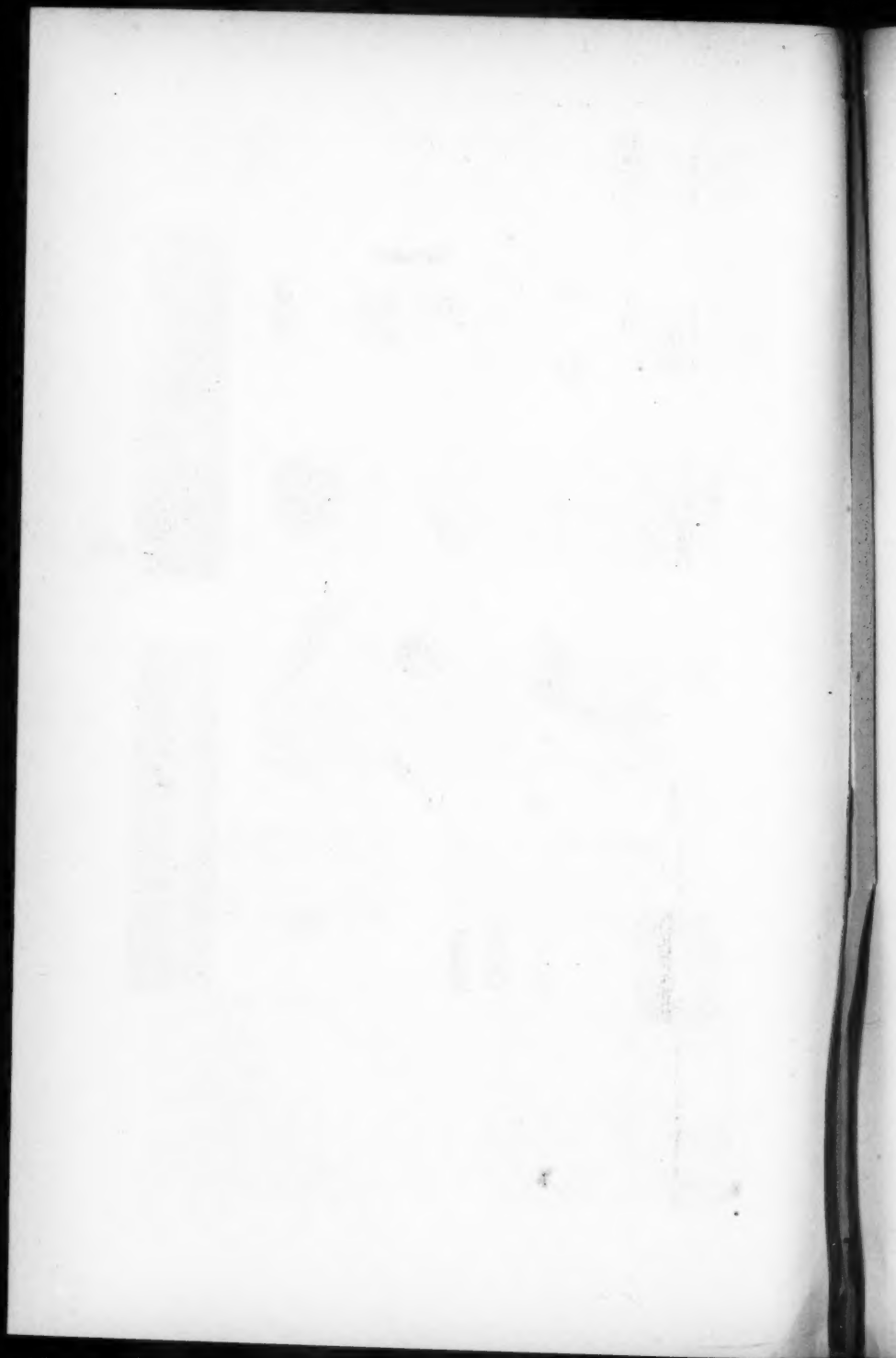


Fig. 13.



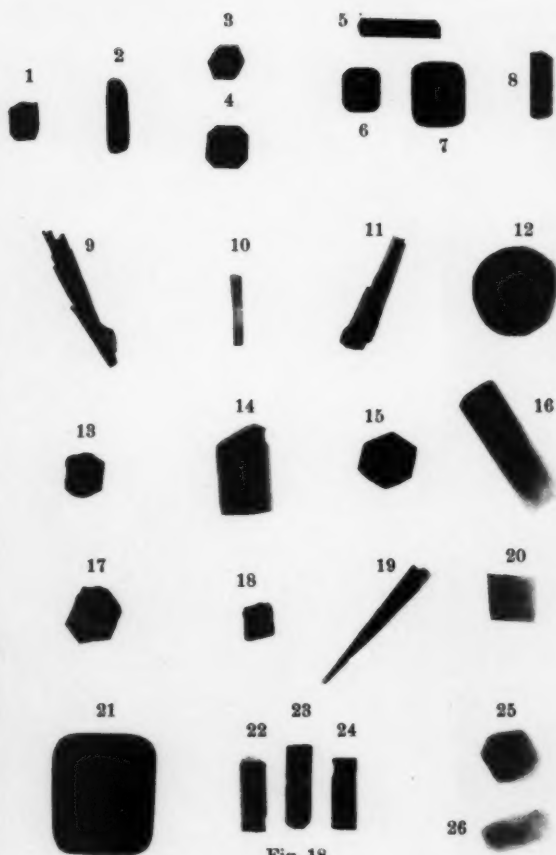


Fig. 18.



Fig. 19.



Fig. 20.

11401103

11401103

11401103

